

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-205937

⑮ Int. Cl.⁴
 G 03 C 7/38
 // C 07 D 487/04

識別記号

1 3 6

庁内整理番号

 7915-2H
 7169-4C

⑯ 公開 昭和61年(1986)9月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全22頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑰ 特 願 昭60-46727

⑱ 出 願 昭60(1985)3月9日

⑲ 発 明 者	松 永	聡	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 発 明 者	和 田	肇	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 発 明 者	内 田	卓	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 発 明 者	石 井	文 雄	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 発 明 者	松 原	靖 子	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 出 願 人	小西六写真工業株式会		東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
	社			
⑲ 代 理 人	弁理士 市之瀬 宮夫			

明 細 書

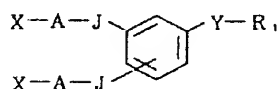
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式〔I〕で表わされるバラスト基を有するカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔I〕



式中、Aはカプラー残基を表わし、Xはカプラー母核に結合していて、発色現像主薬の酸化体とカップリング反応を行なうことにより離脱する基又は水素原子を表わし、R₁はアルキル基、シクロアルキル基、有機炭化水素化合物残基又はアリール基を表わし、Jは-CO-又は-SO₂-を表わし、Yは-NHCO-、-CONH-又は-NHSO₂-を表わす。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はバラスト基を有するカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

〔従来技術〕

写真技術の分野では、ハロゲン化銀現像主薬の現像生成物(すなわち酸化された第1芳香族アミノ現像主薬)と一般にカプラーと呼ばれる発色化合物とのカップリング反応によって一般に画像が形成される。カップリングにより生成する色素はカプラーおよび現像主薬の化学組成に応じてインドアニリン、アゾメチン、インダミンまたはインドフェノール色素である。カラー写真感光材料においては減色法による発色が通常用いられ、得られる画像形成色素は普通シアン、マゼンタおよび黄色色素である。これらは画像形成色素が吸収する輻射線(radiation)に対し余色となる輻射線に感受性のハロゲン化銀層(すなわち赤、緑および青の輻射線に対して感受性のハロゲン化銀乳剤)中にまたはこれに隣接して形成される。

これは十分に発達した技術であるので、写真画像を形成させるためにカプラーとして用いることのできる化合物に関しては特許および技術文献が多数知られている。酸化された発色現像主薬と反応してシアン色素を形成する好ましいカプラーはフェノール類およびナフトール類である。この代表的な発色剤としては、米国特許第 2,772,162号、第 2,895,826号、第 3,002,836号、第 3,034,892号、第 2,474,293号、第 2,423,730号、第 2,367,531号、第 3,041,236号各明細書、および“発色剤—文献一覧”〔アグファ報告、Ⅱ巻、156-175頁（1961年）に発表〕等に記載されている。

酸化された発色現像主薬と反応してマゼンタ色素を形成する好ましいカプラーはピラゾロン、ピラゾロトリアゾール、ピラゾロベンゾイミダゾールおよびインダゾロンである。この代表的なカプラーは、米国特許第 2,600,788号、第 2,369,489号、第 2,343,703号、第 2,311,082号、第 2,673,801号、第 3,152,896号、第 3,519,429号、第 3,061,432号、第 3,062,653号、第 3,725,067号、

れている。

カプラーと同じ様式で、酸化された発色現像主薬と反応するが色素は生成しない化合物も知られている。この種の化合物は、酸化された発色現像主薬との反応に関して色素形成カプラーと拮抗することにより、またはカップリング反応の結果として現像抑制剤などの写真処理剤を放出することにより写真画像を修正するために用いられる。この種の化合物の多くは一般にはカプラーと呼ばれないが、これらの化合物の写真処理中に反応する様式がカプラーと類似している点からみてこれらの化合物をカプラーとみなすことが好都合である。本発明ではこれらの化合物をカプラーとみなす。この種の代表的なカプラーは第 3,632,345号、第 3,928,041号、第 3,938,996号、第 3,958,993号、第 3,961,959号、第 4,010,035号、第 4,029,503号、第 4,046,574号、第 4,049,455号、第 4,052,213号、第 4,063,950号、第 4,075,021号、第 4,121,934号、第 4,157,916号、第 4,171,223号、第 4,186,012号および第 4,187,110号、英国特許

第 2,908,573号各明細書および“発色剤—文献一覧”〔アグファ報告、Ⅱ巻、126-156頁（1961年）に発表〕等に記載されている。

酸化された発色現像主薬との反応により黄色色素を形成するカプラーはアシルアセトアニリド、例えばベンゾイルアセトアニリドおよびビバリルアセトアニリドである。この代表的なカプラーは、米国特許第 2,875,057号、第 2,407,210号、第 3,265,506号、第 2,298,443号、第 3,048,194号、第 3,447,928号各明細書および“発色剤—文献一覧”〔アグファ報告、Ⅱ巻、112-126頁（1961）に発表〕等に記載されている。

酸化された発色現像主薬との反応により黒色色素ないしは無彩色色素（neutral dye）を形成するカプラーも知られている。この代表的なカプラーはレゾルシノールおよび m -アミノフェノール等であり、これらは例えば米国特許第 1,939,231号、第 2,181,944号、第 2,333,106号、第 4,126,461号各明細書、ならびにドイツ特許第 2,644,194号および第 2,650,764号各公開公報等に記載さ

第 1,445,797号、第 1,504,094号、第 1,536,341号および第 2,032,914A号各明細書、ドイツ特許第 2,448,063号、第 2,552,505号、第 2,610,546号および第 2,617,310号各公開公報、ならびにベルギー特許第 839,083号明細書等に記載されている。

カプラーを写真要素に含有させる際には、一般にカプラーを発色助剤と呼ばれる高沸点有機溶剤の補助により写真要素中に分散させる。カプラーはその分子内にバラスト基（ballast group）と呼ばれる基を含有させることにより、写真要素内で非拡散性になり、かつ発色助剤と相溶性になる。このバラスト基はカプラー上でカップリング位以外の位置に存在し、カプラーが被覆されたおよび処理中の写真要素に非拡散性となるのに十分な嵩（bulk）をカプラーに与える。バラスト基の寸法および性質は、バラスト基を有しないカプラーの嵩およびカプラーに他の置換基が存在するか否か等に依存することは察知されるところである。

当技術分野で多数のカプラーが知られているが、

カプラーおよび得られる色素の多くの特性を改善し、あるいは特定の用途に最適なものにするということが常に技術的課題となっている。

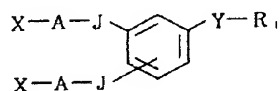
〔発明の目的〕

本発明の目的は、発色助剤である高沸点有機溶剤に対する溶解性を著しく改良したバラスト基を有するカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明の上記目的は、下記一般式〔I〕で表わされるバラスト基を有するカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することによって達成される。

一般式〔I〕



式中、Aはカプラー残基を表わし、Xはカプラー母核に結合していて、発色現像主薬の酸化体と

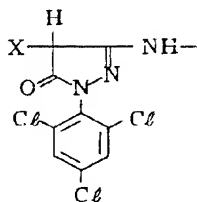
カップリング反応を行なうことにより離脱する基又は水素原子を表わし、R₁はアルキル基、シクロアルキル基、有機炭化水素化合物残基又はアリール基を表わし、Jは-CO-又は-SO₂-を表わし、Yは-NHCO-、-CONH-又は-NHSO₂-を表わす。

〔発明の具体的構成〕

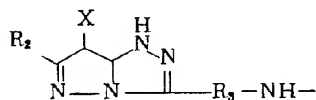
前記一般式〔I〕においてAで表わされるカプラー残基は、好ましくはマゼンタカプラーの残基である。前記一般式〔I〕においてX-Aで表わされるものの更に好ましくは下記一般式〔II〕、〔III〕又は〔IV〕で表わされるものである。

以下余白

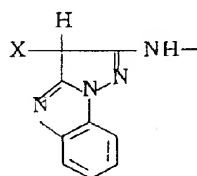
一般式〔II〕



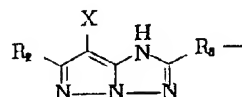
一般式〔III〕



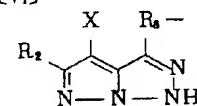
一般式〔IV〕



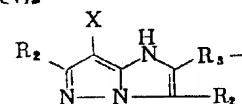
一般式〔V〕



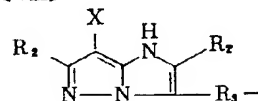
一般式〔VI〕



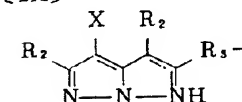
一般式〔VII〕



一般式〔VIII〕



一般式〔IX〕



一般式〔VI〕～〔IX〕において2つの R_2 は同一でも異なってもよい。

式中、 R_2 はハロゲン原子、アルキル基、アルケル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アシル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基、シロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、イミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリーロチオ基又はヘテロ環チオ基等を表わし、 R_3 はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基又はシクロアルケニレン基等を表わす。

一般式〔II〕～〔IX〕において、 R_2 で示され

イルオキシ等の酸素原子を介して置換するもの、ニトロ、アミノ（ジアルキルアミノ等を含む）、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリーロキシカルボニルアミノ、アシルアミノ、スルホンアミド、イミド、ウレイド等の窒素原子を介して置換するもの、アルキルチオ、アリーロチオ、ヘテロ環チオ、スルホニル、スルフィニル、スルファモイル等の硫黄原子を介して置換するもの、ホスホニル等の燐原子を介して置換するもの等）を有していてもよい。

具体的には、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、1-ヘキシルノニル基、1, 1'-ジベンチルノニル基、2-クロル- t -ブチル基、トリフルオロメチル基、1-エトキシトリデシル基、1-メトキシイソプロピル基、メタンズルホニルエチル基、2, 4-ジ- t -アミルフェノキシメチル基、アニリノ基、1-フェニルイソプロピル基、3- β -ブタンズルホンアミノフェノキシプロピル基、3-4'- α -[4''-(p

るハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子が挙げられ、特に塩素原子が好ましい。

R_2 で表わされるアルキル基としては、炭素数1～32のもの、アルケニル基、アルキニル基としては炭素数2～32のもの、シクロアルキル基、シクロアルケニル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、また前記アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基は直鎖でも分岐でもよい。

また、これらアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基は置換基〔例えばアリール、シアノ、ハロゲン原子、ヘテロ環、シクロアルキル、シクロアルケニル、スピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基の他、アシル、カルボキシ、カルバモイル、アルコキシカルボニル、アリーロキシカルボニルの如くカルボニル基を介して置換するもの、更にはヘテロ原子を介して置換するもの（具体的にはヒドロキシ、アルコキシ、アリーロキシ、ヘテロ環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモ

-ヒドロキシベンゼンズルホニル）フェノキシ〕ドデカノイルアミノ〕フェニルプロピル基、3-〔4'- α -2''-4''-ジ- t -アミルフェノキシ〕ブタンアミド〕フェニル〕-プロピル基、4-〔 α -(β -クロルフェノキシ)テトラデカンアミドフェノキシ〕プロピル基、アリル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

R_2 で表わされるアリール基としては、フェニル基が好ましく、置換基（例えば、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基等）を有していてもよい。

具体的には、フェニル基、4- t -ブチルフェニル基、2, 4-ジ- t -アミルフェニル基、4-テトラデカンアミドフェニル基、ヘキサデシロキシフェニル基、4'-〔 α -(4''- t -ブチルフェノキシ)テトラデカンアミド〕フェニル基等が挙げられる。

R_2 で表わされるヘテロ環基としては、5～7員のものが好ましく、置換されていてもよく、又

縮合していてもよい。具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。

R₂で表わされるアシル基としては、例えばアセチル基、フェニルアセチル基、ドデカノイル基、 α -2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシブタノイル基等のアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、3-ペンタデシルオキシベンゾイル基、*p*-クロルベンゾイル基等のアリールカルボニル基等が挙げられる。

R₂で表わされるスルホニル基としては、メチルスルホニル基、ドデシルスルホニル基の如きアルキルスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、*p*-トールエンスルホニル基の如きアリールスルホニル基等が挙げられる。

R₂で表わされるスルフィニル基としては、エチルスルフィニル基、オクチルスルフィニル基、3-フェノキシブチルスルフィニル基の如きアルキルスルフィニル基、オクチルスルフィニル基、3-フェノキシブチルスルフィニル基の如きアル

キルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、*m*-ペンタデシルフェニルスルフィニル基の如きアリールスルフィニル基等が挙げられる。

R₂で表わされるホスホニル基としては、ブチロクチルホスホニル基の如きアルキルホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基の如きアルコキシホスホニル基、フェノキシホスホニル基の如きアリールオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基の如きアリールホスホニル基等が挙げられる。

R₂で表わされるカルバモイル基は、アルキル基、アリール基（好ましくはフェニル基）等が置換していてもよく、例えば*N*-メチルカルバモイル基、*N*, *N*-ジブチルカルバモイル基、*N*-(2-ペンタデシルオクチルエチル)カルバモイル基、*N*-エチル-*N*-ドデシルカルバモイル基、*N*-(3-(2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイル基等が挙げられる。

R₂で表わされるスルファモイル基は、アルキル基、アリール基（好ましくはフェニル基）等が

置換していてもよく、例えば*N*-プロピルスルファモイル基、*N*, *N*-ジエチルスルファモイル基、*N*-(2-ペンタデシルオキシエチル)スルファモイル基、*N*-エチル-*N*-ドデシルスルファモイル基、*N*-フェニルスルファモイル基等が挙げられる。

R₂で表わされるスピロ化合物残基としては、例えばスピロ[3.3]ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

R₂で表わされる有機炭化水素化合物残基としては、例えばビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン-1-イル、7, 7-ジメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

R₂で表わされるアルコキシ基は、更に前記アルキル基への置換基として挙げたものを置換していてもよく、例えばメトキシ基、プロポキシ基、2-エトキシエトキシ基、ペンタデシルオキシ基、2-ドデシルオキシエトキシ基、フェネチルオキ

シエトキシ基等が挙げられる。

R₂で表わされるアリールオキシ基としては、フェニルオキシ基が好ましく、アリール核は更に前記アリール基への置換基又は原子として挙げたもので置換されていてもよく、例えばフェノキシ基、*p*-*t*-ブチルフェノキシ基、*m*-ペンタデシルフェノキシ基等が挙げられる。

R₂で表わされるヘテロ環オキシ基としては、5~7員のヘテロ環を有するものが好ましく該ヘテロ環は更に置換基を有していてもよく、例えば、3, 4, 5, 6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等が挙げられる。

R₂で表わされるシロキシ基は、更にアルキル基等で置換されていてもよく、例えばトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等が挙げられる。

R₂で表わされるアシルオキシ基としては、例えばアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等が挙げられ、更に置換基を有し

ていてもよく、具体的にはアセチルオキシ基、 α -クロロアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

R_2 で表わされるカルバモイルオキシ基は、アルキル基、アリール基等が置換していてもよく、例えばN-エチルカルバモイルオキシ基、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基等が挙げられる。

R_2 で表わされるアミノ基はアルキル基、アリール基（好ましくはフェニル基）等で置換されていてもよく、例えばエチルアミノ基、アニリノ基、 β -クロロアニリノ基、3-ペンタデシルオキシカルボニルアニリノ基、2-クロロ-5-ヘキサデカンアミドアニリノ基等が挙げられる。

R_2 で表わされるアシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基（好ましくはフェニルカルボニルアミノ基）等が挙げられ、更に置換基を有してもよく具体的にはアセトアミド基、 α -エチルプロパンアミド基、N-フェニルアセトアミド基、ドデカン

ニルウレイド基、N- β -トリルウレイド基等が挙げられる。

R_2 で表わされるスルファモイルアミノ基は、アルキル基、アリール基（好ましくはフェニル基）等で置換されていてもよく、例えばN,N-ジブチルスルファモイルアミノ基、N-メチルスルファモイルアミノ基、N-フェニルスルファモイルアミノ基等が挙げられる。

R_2 で表わされるアルコキシカルボニルアミノ基としては、更に置換基を有していてもよく、例えばメトキシカルボニルアミノ基、メトキシエトキシカルボニルアミノ基、オクタデシルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

R_2 で表わされるアリールオキシカルボニルアミノ基は、置換基を有していてもよく、例えばフェノキシカルボニルアミノ基、4-メチルフェノキシカルボニルアミノ基が挙げられる。

R_2 で表わされるアルコキシカルボニル基は、更に置換基を有していてもよく、例えばメトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデ

カミド基、2,4-ジ- t -アミルフェノキシアセトアミド基、 α -3- t -ブチル-4-ヒドロキシフェノキシブタンアミド基等が挙げられる。

R_2 で表わされるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられ、更に置換基を有してもよい。具体的にはメチルスルホニルアミノ基、ペンタデシルスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホンアミド基、 p -トリエンスルホンアミド基、2-メトキシ-5- t -アミルベンゼンスルホンアミド基等が挙げられる。

R_2 で表わされるイミド基は、開鎖状のもので、環状のものでよく、置換基を有していてもよく、例えばコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等が挙げられる。

R_2 で表わされるウレイド基は、アルキル基、アリール基（好ましくはフェニル基）等により置換されていてもよく、例えばN-エチルウレイド基、N-メチル-N-デシルウレイド基、N-フ

ニルオキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、エトキシメトキシカルボニルオキシ基、ベンジルオキシカルボニル基等が挙げられる。

R_2 で表わされるアリールオキシカルボニル基は、更に置換基を有していてもよく、例えばフェノキシカルボニル基、 p -クロロフェノキシカルボニル基、 β -ペンタデシルオキシフェノキシカルボニル基等が挙げられる。

R_2 で表わされるアルキルチオ基は、更に置換基を有していてもよく、例えば、エチルチオ基、ドデシルチオ基、オクタデシルチオ基、フェネチルチオ基、3-フェノキシプロピルチオ基が挙げられる。

R_2 で表わされるアリールチオ基は、フェニルチオ基が好ましく更に置換基を有してもよく、例えばフェニルチオ基、 p -メトキシフェニルチオ基、2- t -オクチルフェニルチオ基、3-オクタデシルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、 p -アセトアミノフェニルチオ基等が挙げられる。

R_2 で表わされるヘテロ環チオ基としては、5～7員のヘテロ環チオ基が好ましく、更に縮合環を有してもよく、又置換基を有していてもよい。例えば2-ピリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基が挙げられる。

R_3 で表わされるアルキレン基としては、炭素数1～32のもの、アルケニレン基、アルキニレン基としては炭素数2～32のもの、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、また前記アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基は直鎖でも分岐でもよい。

また、これらアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基は置換基〔例えばアリール、シアノ、ハロゲン原子、ヘテロ環、シクロアルキル、シクロアルケニル、スピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基の他、アシル、カルボキシ、カルバモイル、アルコキシカルボニル、アリールオキシカ

いてもよい。

具体的には、フェニレン基、ベンジリレン基等が挙げられる。

前記一般式〔I〕においてXで表わされる発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱しうる基としては、例えばハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、ベンジルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、2-カルボキシ-4-ニトロフェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基等）、アシルオキシ基（例えば、オキシ基等）、アルキルアミノ基（例えば、プロピルアミノ基、ジエチルアミノ基等）、アリールアミノ基（例えば、アニリノ基、p-ヒドロキシアニリノ基等）、スルホンアミド基（例えば、メチルスルホンアミド基、フェニルスルホンアミド基等）、スルフィンアミド基（例えば、フェニルスルフィンアミド基等）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、アルキルチオ基（例えば、テトラデカ

ルボニルの如くカルボニル基を介して置換するもの、更にはヘテロ原子を介して置換するもの（具体的にはヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモイルオキシ等の酸素原子を介して置換するもの、ニトロ、アミノ（ジアルキルアミノ等を含む）、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アシルアミノ、スルホンアミド、イミド、ウレイド等の窒素原子を介して置換するもの、アルキルチオ、アリールチオ、ヘテロ環チオ、スルホニル、スルフィニル、スルファモイル等の硫黄原子を介して置換するもの、ホスホニル等の燐原子を介して置換するもの等）を有していてもよい。

具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ペンタデシレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

R_3 で表わされるアリーレン基としては、フェニレン基が好ましく、置換基（例えば、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基等）を有して

ンチオ基、ベンジルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、2-ブトキシ-5-オクチルフェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基等）、アルキルスルフィニル基（例えば、ドデシルスルフィニル基等）、アリールスルフィニル基（例えば、フェニルスルフィニル基、p-ニトロスルフィニル基等）、複素環基（例えば、ピラゾイル基、スクシンイミド基、ピロリニル基、モルホニリル基、ピペラリジル基、イミダゾリル基、ピペリジニル基、ヒダントイル基等）、チオシアノ基、スルホ基等が挙げられる。

一般式〔II〕、〔III〕及び〔IV〕で示されるXは前記一般式〔I〕で示されるXと同義である。

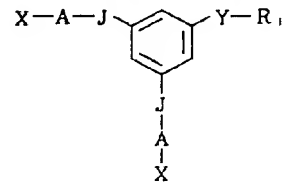
前記一般式〔I〕において R_1 で表わされるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～20個の直鎖、分岐または環を形成するものであり、例えばメチル基、i-プロピル基、t-ブチル基、ドデシル基等、シクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等、有機炭化水素化合物残基としてはアダマンチル基等を

げることができる。

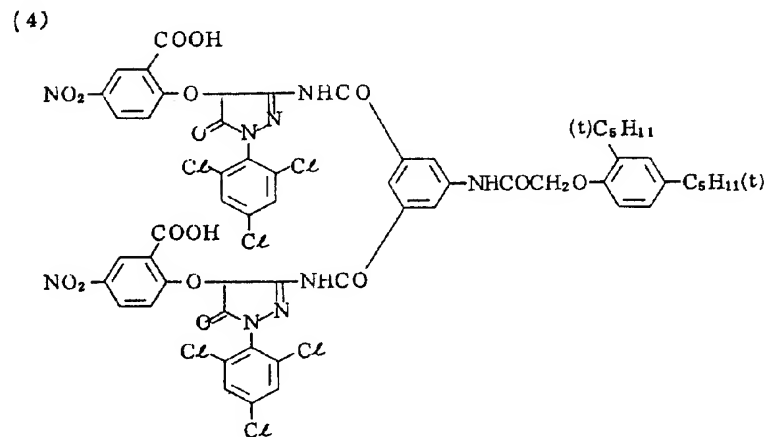
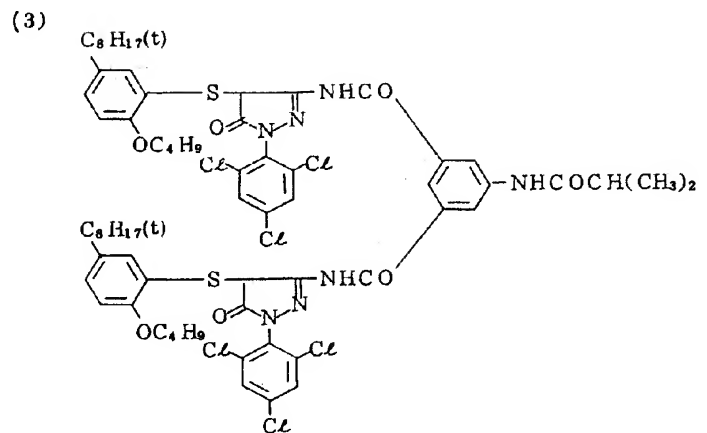
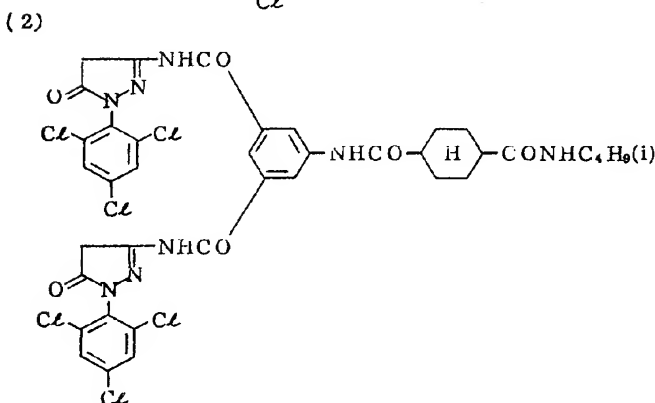
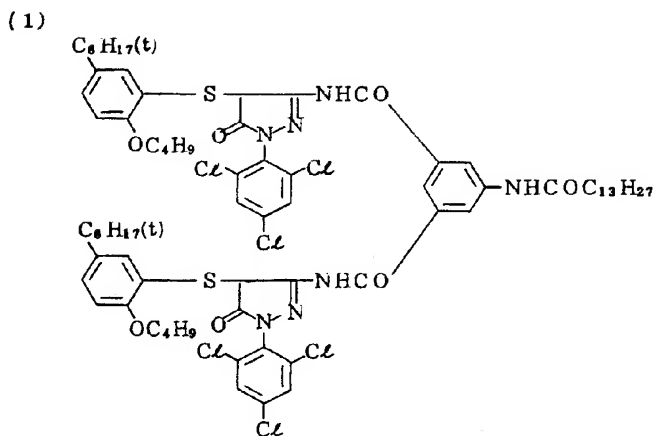
R_1 で表わされるアリール基としては、好ましくは炭素数6～10個のものであり、例えばフェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基、アリール基は各々置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、シアノ基、水酸基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、 i -ブトキシ基、ドデシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、2,4-ジ- i -ペンチルフェノキシ基等）、ニトロ基、アミノ基、スルホ基、カルボキシ基、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、スルホンアミド基（例えば、メチルスルホンアミド基、オクチルスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等）、スルファモイル基（例えば、メチルスルファモイル基、プロピルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等）、ヒドロキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボ

ニル基（例えばエトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基等）、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルフォニル基、アリールスルフォニル基、ジアルキルアミノ基等が挙げられる。これらの置換基を2個以上有していてもよく、その場合、置換基は同一でも異なってもよい。

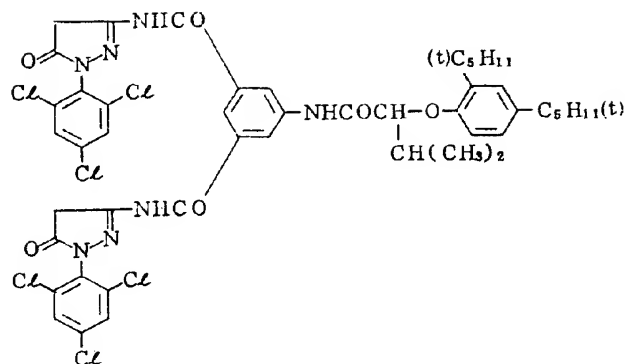
前記一般式〔I〕で表わされるもののうち、特に好ましくは下記構造を有する場合である。



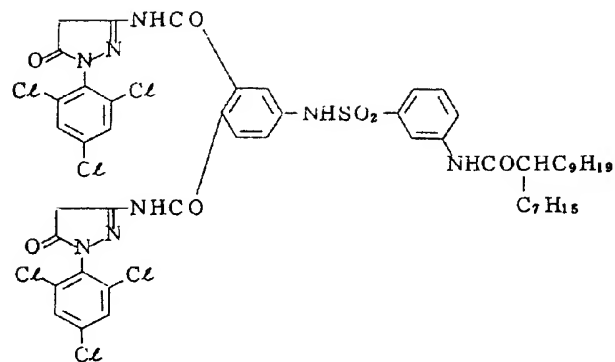
以下に前記一般式〔I〕で表わされるパラスタ基を有するカブラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。



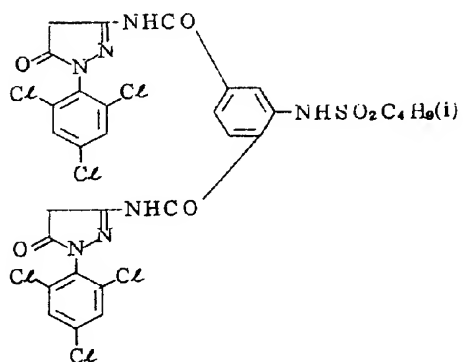
(5)



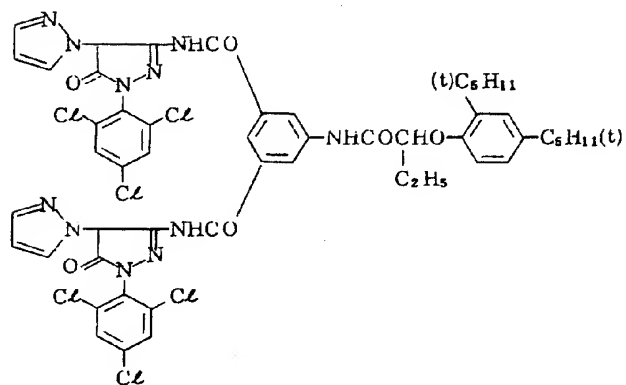
(7)



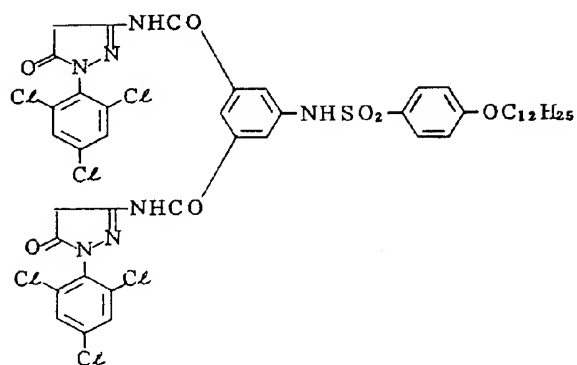
(6)



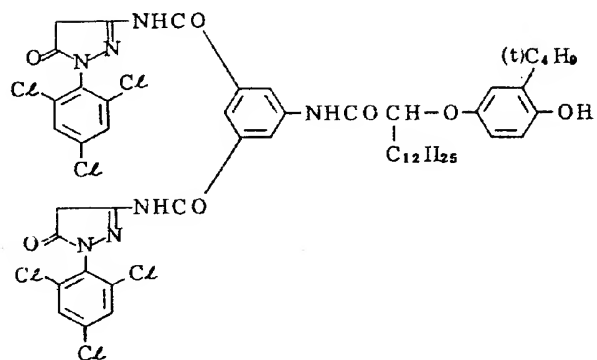
(8)



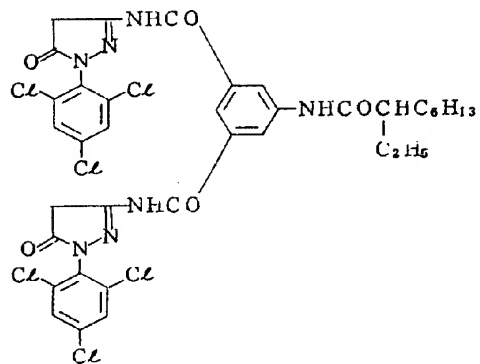
(9)



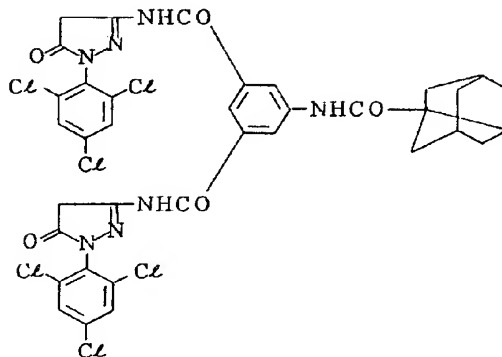
(11)



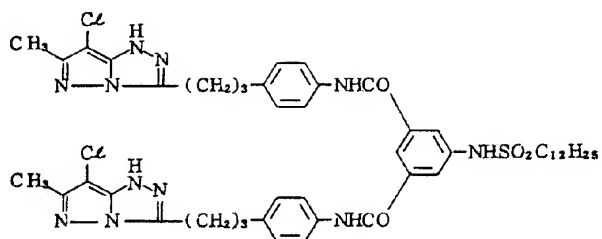
(10)



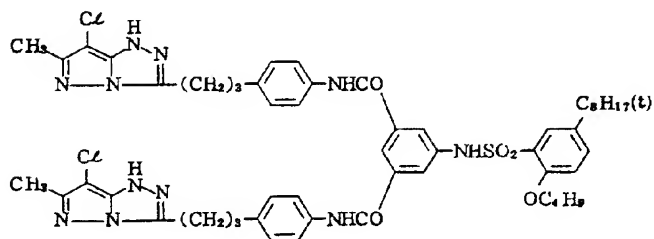
(12)



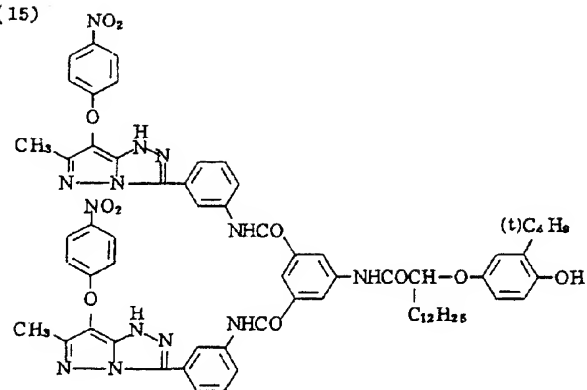
(13)



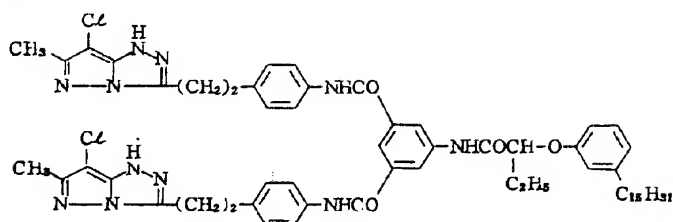
(14)



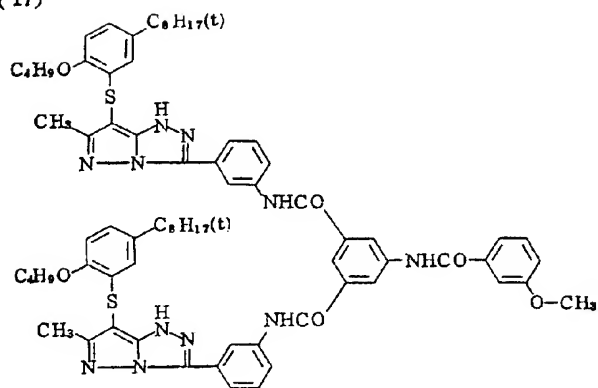
(15)



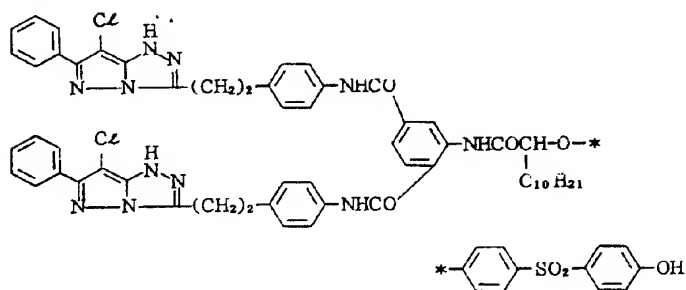
(16)



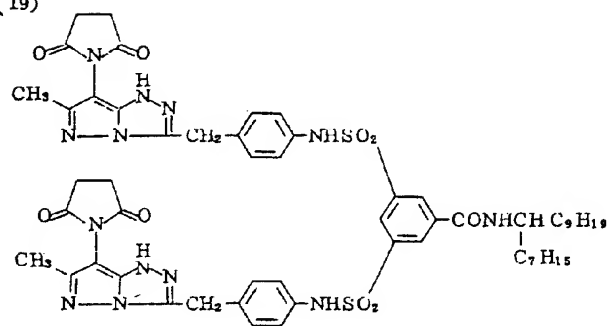
(17)



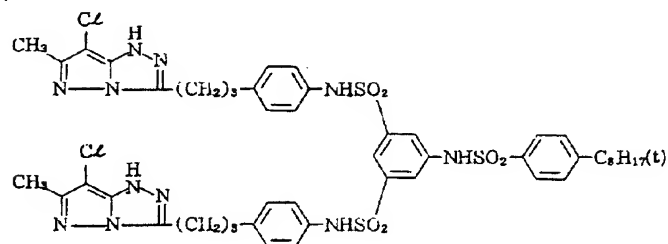
(18)



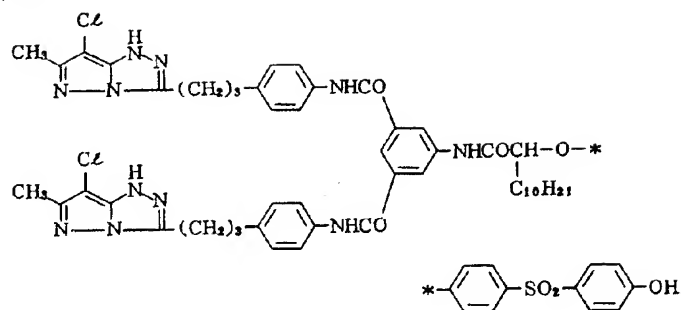
(19)



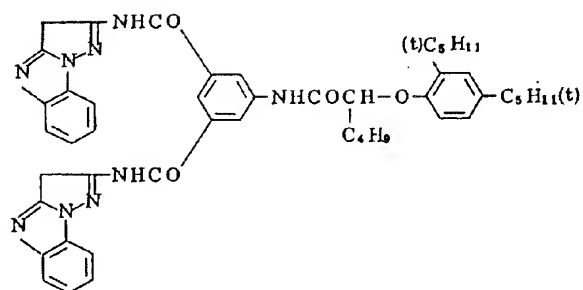
(20)



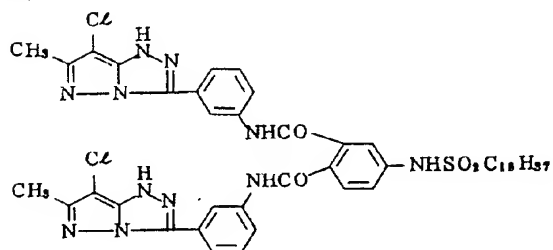
(21)



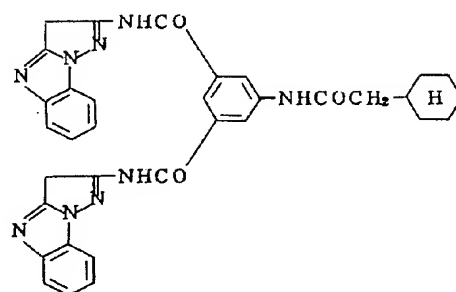
(23)



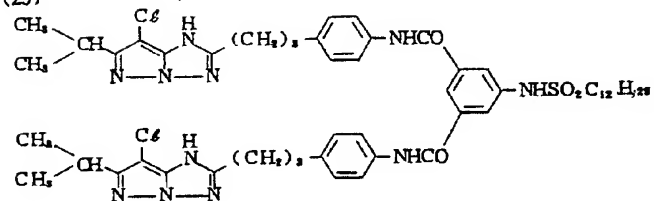
(22)



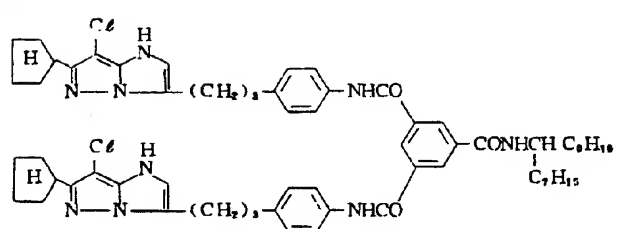
(24)



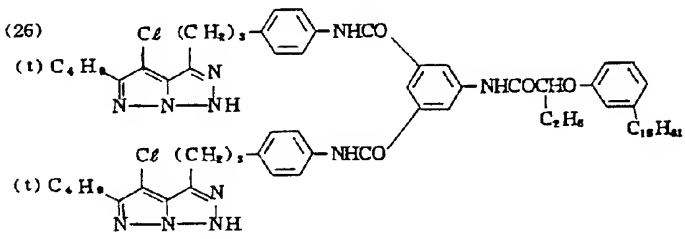
(25)



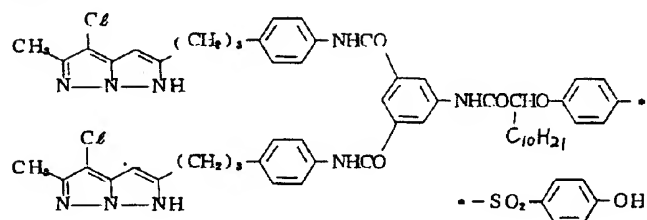
(28)



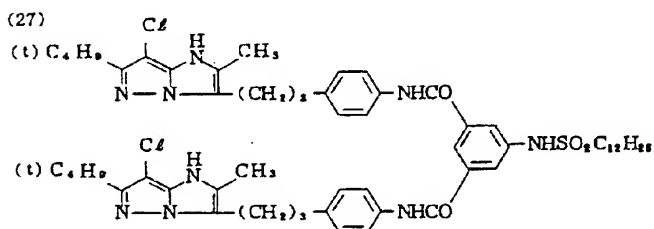
(26)



(29)



(27)

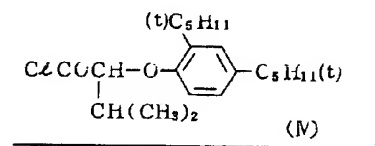
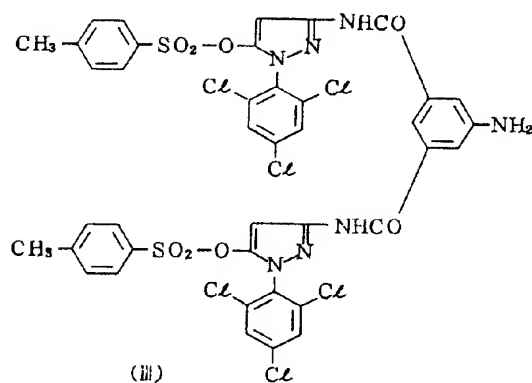
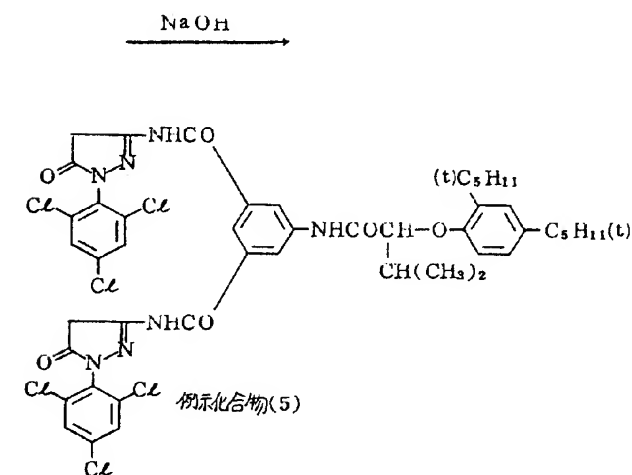
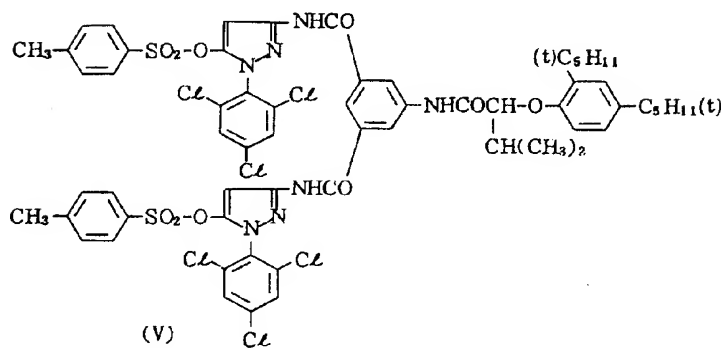
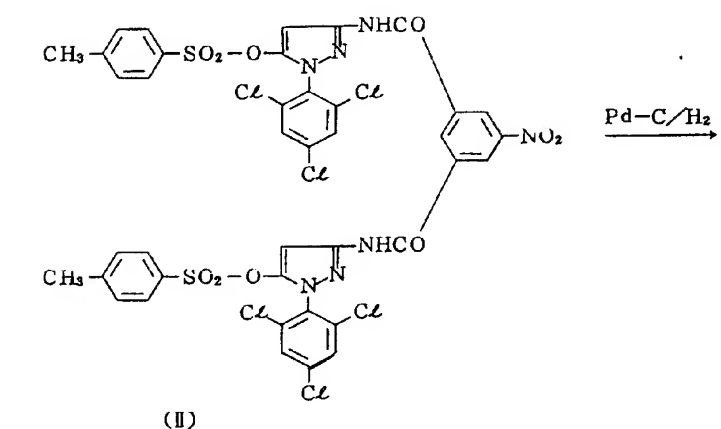
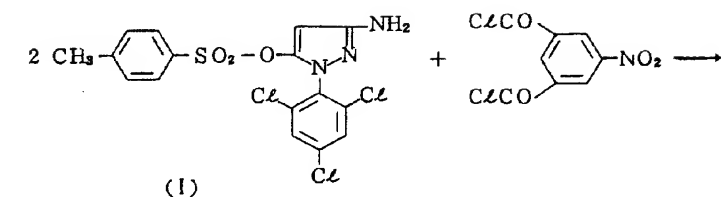


以下に合成例を示す。

合成例 1.

例示化合物(5)の合成

反応スキーム



(I) の合成

55.9g (0.20 モル) の 1-(2,4,6-トリクロロ)フェニルピラゾロ-5-オンを 560ml のアセトニトリルに添加し、20.2g のピリジンを加える。38.2g (0.20 モル) のトルエンスルホン酸クロリドを滴下し、2 時間後に反応液を 5ℓ の水中にあげる。析出してくる固体をろ取る。700ml のエタノールにて再結晶し、目的物を得る。

(II) の合成

21.6g (0.05 モル) の (I) を 500ml のアセトニトリルに溶解し、6.3g の 3-ニトロイソフタル酸クロリドを添加する。1 時間後、反応液を 2ℓ の水中にあげる。析出してくる固体をろ取り、メタノールにて再結晶することにより目的物を得る。

(III) の合成

9.8g (0.01 モル) の (II) を 800ml のエタノールに溶解し、1g のパラジウム-炭素 (5%) 触媒を加え、常圧水素添加する。触媒をろ別後、反応液を約 100ml まで濃縮し、析出してくる結晶

をろ取することにより目的物を得る。

(V) の合成

3.0g (0.003モル)の(Ⅲ)を100mℓのテトラヒドロフランに溶解し、1.0g (0.003モル)の(Ⅳ)を滴下する。反応液を500mℓの水中にあげ、酢酸エチルで抽出する。濃縮後、アセトニトリルにて再結晶し、目的物を得る。

例示化合物(5)の合成

1.3g (0.001モル)の(V)を50mℓのエタノールに添加し、さらに1.5gの水酸化ナトリウムを含む水溶液を加える。2時間後、塩酸を反応液に加え、中和し、600mℓの水中にあける。析出してくる結晶をろ取し、酢酸エチルとヘキサンの混液にて再結晶することにより目的物を得る。目的物の確認は核磁気共鳴吸収スペクトルおよびマススペクトルにて行なった。融点 118~120℃

他の例示化合物についても同様に合成できる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーネガのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー印画紙などであることができる。

に成長させても良いし、種粒子をつくった後、成長させても良い。種粒子をつくる方法と成長させる方法は同じであっても、異なっても良い。

ハロゲン化銀乳剤はハロゲンイオンと銀イオンを同時に混合しても、いずれか一方が存在する中に、他方を混合してもよい。また、ハロゲン化銀結晶の臨界成長速度を考慮しつつ、ハライドイオンと銀イオンを混合釜内のpH、pAgをコントロールしつつ逐次同時に添加する事により、生成させても良い。成長後にコンバージョン法を用いて、粒子のハロゲン組成を変化させても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤の製造時に、必要に応じてハロゲン化銀溶剤を用いる事により、ハロゲン化銀粒子の粒子サイズ、粒子の形状、粒子サイズ分布、粒子の成長速度をコントロール出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び／又は成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩又は錯塩、ロジウム塩又は錯塩、鉄塩又は錯塩を用いて金属イオンを添

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、例えばカラーネガのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー印画紙などであることができる。本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、単色用のものでも多色用のものでもよい。多色用ハロゲン化銀写真感光材料の場合には、減色法色再現を行うために、通常は写真用カプラーとして、マゼンタ、イエロー及びシアンの各カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層ならびに非感光性層が支持体上に適宜の層数及び層順で積層した構造を有しているが、該層数及び層順は重点性能、使用目的によって適宜変更しても良い。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いる事が出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法、アンモニア法のいずれかで得られたものでもよい。該粒子は一時

加し、粒子内部に及び／又は粒子表面に包含させる事が出来、また適当な還元剤雰囲気におく事により、粒子内部及び／又は粒子表面に還元増感核を付与出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去しても良いし、あるいは含有させたままで良い。該塩類を除去する場合には、リサーチ・ディスクロージャー 17643号記載の方法に基づいて行う事が出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、内部と表面が均一な層から成っていても良いし、異なる層から成っても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、潜像が主として表面に形成されるような粒子であっても良く、また主として粒子内部に形成されるような粒子でも良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、規則的な結晶形を持つものでも良いし、球状や板状のような変則的な結晶形を持つ

ものでも良い。これら粒子において、 $[1,0,0]$ 面と $[1,1,1]$ 面の比率は任意のものが使用出来る。又、これら結晶形の複合形を持つものでも良く、様々な結晶形の粒子が混合されても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感される。即ち、銀イオンと反応できる硫黄を含む化合物や、活性ゼラチンを用いる硫黄増感法、セレン化合物を用いるセレン増感法、還元性物質を用いる還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増感法などを単独又は組み合わせて用いる事が出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、写真業界において、増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感出来る。増感色素は単独で用いても良いが、2種以上を組み合わせて用いても良い。増感色素とともにそれ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的

に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止及び／又は写真性能を安定に保つ事を目的として、化学熟成中及び／又は化学熟成の終了時、及び／又は化学熟成の終了後、ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでに、写真業界においてカブリ防止剤又は安定剤として知られている化合物を加える事が出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤のバインダー（又は保護コロイド）としては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外にゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いる事が出来る。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の写真乳剤層、その他の親水性コロイド層は、バイン

ダー（又は保護コロイド）分子を架橋させ、膜強度を高める硬膜剤を単独又は併用することにより硬膜される。硬膜剤は、処理液中に硬膜剤を加える必要がない程度に、感光材料を硬膜出来る量添加する事が望ましいが、処理液中に硬膜剤を加える事も可能である。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又は他の親水性コロイド層の柔軟性を高める目的で可塑剤を添加出来る。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の写真乳剤層その他の親水性コロイド層に寸度安定性の改良などを目的として、水不溶又は難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含む事が出来る。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の乳剤層には、発色現象処理において、芳香族第1級アミン現像剤（例えば p -フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）の酸化体とカップリング反応を行い色素を形成する、色素形成カブラーが用いられる。該色素形成性カブラ

ーは、各々の乳剤層に対して乳剤層の感光スペクトル光を吸収する色素が形成されるように選択されるのが普通であり、青色光感光性乳剤層にはイエロー色素形成カブラーが、緑色光感光性乳剤層にはマゼンタ色素形成カブラーが、赤色光感光性乳剤層にはシアン色素形成カブラーが用いられる。しかしながら目的に応じて上記組み合わせと異なった用い方でハロゲン化銀カラー写真感光材料を作っても良い。

イエロー色素形成カブラーとしては、アシルアセトアミドカブラー（例えば、ベンゾイルアセトアニリド類、ピバロイルアセトアニリド類）、マゼンタ色素形成カブラーとしては、前記一般式〔I〕で表わされるカブラーを特に好ましく使用することができ、本発明のカブラー以外に5-ピラゾロンカブラー、ピラゾロベンツイミダゾールカブラー、ピラゾロトリアゾール、開鎖アシルアセトニトリルカブラー等があり、シアン色素形成カブラーとしては、ナフトールカブラー及びフェノールカブラー等がある。

又、色補正効果を有するカラー・カプラー、更には現像抑制剤放出カプラーを必要に応じて併用してもよい。

本発明のカプラーをハロゲン化銀乳剤層に添加する場合、通常ハロゲン化銀1モル当り0.005～2モル、好ましくは0.03～0.5モルの範囲で添加される。

ハロゲン化銀結晶表面に吸着させる必要のない色素形成カプラー等の疎水性化合物は、固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等種々の方法を用いる事ができ、これはカプラー等の疎水性化合物の化学構造等に応じて適宜選択することができる。水中油滴型乳化分散法は、カプラー等の疎水性添加物を分散させる従来公知の方法が適用でき、通常、沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒に、必要に応じて低沸点及び／または水溶性有機溶媒を併用し溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて攪拌器、ホモジナイザー、コロイドミル、フロッジットミキサー、超音波装置等の分散手段を用い

て、乳化分散した後、目的とする親水性コロイド層中に添加すればよい。分散液または分散と同時に低沸点有機溶媒を除去する工程を入れても良い。

高沸点有機溶媒としては、現像主薬の酸化物と反応しないフェノール誘導体、フタル酸エステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、安息香酸エステル、アルキルアミド、脂肪酸エステル、トリメシン酸エステル等の沸点150℃以上の有機溶媒が用いられる。

疎水性化合物を低沸点溶媒単独又は高沸点溶媒と併用した溶媒に溶かし、機械的又は超音波を用いて水中に分散する時の分散助剤として、アニオン性活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤を用いる事が出来る。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の乳剤層間で（同一感色性層間及び／又は異なった感色性層間）、現像主薬の酸化物又は電子移動剤が移動して色濁りが生じたり、鮮鋭性の劣化、粒状性が目立つのを防止するために色カブリ防止剤が用いられる。

該色カブリ防止剤は乳剤層自身に用いても良いし、中間層を隣接乳剤層間に設けて、該中間層に用いても良い。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、色素画像の劣化を防止する画像安定剤を用いる事が出来る。

本発明の感光材料の保護層、中間層等の親水性コロイド層に感光材料が摩擦等で帯電する事に起因する放電によるカブリ防止、画像のUV光による劣化を防止するために紫外線吸収剤を含んでも良い。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層及び／又はイラジエーション防止層等の補助層を設ける事が出来る。これらの層中及び／又は乳剤層中には、現像処理中にカラー感光材料より流出するか、もしくは漂白される染料が含有させられても良い。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又はその他の親水性コロイド層に感光材料の光沢を低減する加筆性を高め

る、感材相互のくっつき防止等を目標としてマッティング剤を添加出来る。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の滑り摩擦を低減させるために滑剤を添加出来る。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料に、帯電防止を目的とした帯電防止剤を添加出来る。帯電防止剤は支持体の乳剤を積層してない側の帯電防止層に用いられる事もあるし、乳剤層及び／又は支持体に対して乳剤層が積層されている側の乳剤層以外の保護コロイド層に用いられても良い。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の写真乳剤層及び／又は他の親水性コロイド層には、塗布性改良、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止及び（現像促進、硬調化、増感等の）写真特性改良等を目的として、種々の界面活性剤が用いられる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は写真乳剤層、その他の層はバライタ層又はα-オレフラインポリマー等をラミネートした紙、合成紙等の可撓性反射支持体、酢酸セルロース、硝酸セ

ルロス、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネイト、ポリアミド等の半合成又は合成高分子からなるフィルムや、ガラス、金属、陶器などの剛体等に塗布出来る。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、必要に応じて支持体表面にコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等を施した後、直接又は（支持体表面の接着性、帯電防止性、寸法安定性、耐摩耗性、硬さ、ハレーション防止性、摩擦特性及び／又はその他の特性を向上するための、1または2以上の下塗層）を介して塗布されても良い。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた写真感光材料の塗布に際して、塗布性を向上させる為に増粘剤を用いても良い。塗布法としては2種以上の層を同時に塗布する事の出来るエクストールジョンコーティング及びカーテンコーティングが特に有用である。

本発明の感光材料は、本発明の感光材料を構成する乳剤層が感度を有しているスペクトル領域の

ものが包含される。これらの現像剤はアミノフェノール系及びp-フェニレンジアミン系誘導体が含まれる。これらの化合物は遊離状態より安定のため一般に塩の形、例えば塩酸塩または硫酸塩の形で使用される。また、これらの化合物は一般に発色現像液1ℓについて約0.1g～約30gの濃度、好ましくは発色現像液1ℓについて約1g～約1.5gの濃度で使用する。

アミノフェノール系現像液としては、例えばo-アミノフェノール、p-アミノフェノール、5-アミノ-2-オキシトルエン、2-アミノ-3-オキシトルエン、2-オキシ-3-アミノ-1,4-ジメチルベンゼンなどが含まれる。

特に有用な第1級芳香族アミノ系発色現像剤はN, N'-ジアルキル-p-フェニレンジアミン系化合物であり、アルキル基及びフェニル基は任意の置換基で置換されていてもよい。その中でも特に有用な化合物例としては、N, N'-ジエチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、N-メチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、N, N'-ジ

電磁波を用いて露光出来る。光源としては、自然光（日光）、タングステン電灯、蛍光灯、キセノンアーク灯、炭素アーク灯、キセノンフラッシュ灯、陰極線管フライングスポット、各種レーザー光、発光ダイオード光、電子線、X線、γ線、α線などによって励起された蛍光体から放出する光等、公知の光源のいずれでも用いることが出来る。

露光時間は通常カメラで用いられる1ミリ秒から1秒の露光時間は勿論、1マイクロ秒より短い露光、例えば陰極線管やキセノン閃光灯を用いて100マイクロ秒～1マイクロ秒の露光を用いることも出来るし、1秒以上より長い露光も可能である。該露光は連続的に行なわれても、間欠時に行なわれても良い。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、当業界公知のカラー現像を行う事により画像を形成することが出来る。

本発明において発色現像液に使用される芳香族第1級アミン発色現像主薬は、種々のカラー写真プロセスにおいて広範囲に使用されている公知の

メチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、2-アミノ-5-(N-エチル-N-ドデシルアミノ)-トルエン、N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチル-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩、N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノアニリン、4-アミノ-3-メチル-N, N'-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-(2-メトキシエチル)-N-エチル-3-メチルアニリン-p-トルエンシルホネートなどを挙げる事ができる。

本発明の処理において使用される発色現像液には、前記第1級芳香族アミン系発色現像剤に加えて、更に発色現像液に通常添加されている種々の成分、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ剤、アルカリ金属亜硫酸塩、アルカリ金属重亜硫酸塩、アルカリ金属チオシアン酸塩、アルカリ金属ハロゲン化物、ベンジルアルコール、水軟化剤及び濃厚化剤などを任意に含有せしめることもできる。この発色現像液のpH値は、通常7以上であり、最も一般的に

は約10～約13である。

本発明においては、発色現像処理した後、定着能を有する処理液（例えば定着液、漂白定着液）で処理するが、該定着能を有する処理液が定着液である場合、その前に漂白処理が行なわれる。該漂白工程に用いる漂白剤としては有機酸の金属錯塩が用いられ、該金属錯塩は、現像によって生成した金属銀を酸化してハロゲン化銀にかえすと同時に発色剤の未発色部を発色させる作用を有するもので、その構成はアミノポリカルボン酸または蔞酸、クエン酸等の有機酸で鉄、コバルト、銅等の金属イオンを配位したものである。このような有機酸の金属錯塩を形成するために用いられる最も好ましい有機酸としては、ポリカルボン酸またはアミノポリカルボン酸が挙げられる。これらのポリカルボン酸またはアミノポリカルボン酸はアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくは水溶性アミン塩であってもよい。

これらの具体的代表例としては、次のものを挙げることができる。

- [1] エチレンジアミンテトラ酢酸
- [2] ニトリロトリ酢酸
- [3] イミノジ酢酸
- [4] エチレンジアミンテトラ酢酸ジナトリウム塩
- [5] エチレンジアミンテトラ酢酸テトラ（トリメチルアンモニウム）塩
- [6] エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム塩
- [7] ニトリロトリ酢酸ナトリウム塩

使用される漂白液、漂白定着液は、前記の如き有機酸の金属錯塩を漂白剤として含有すると共に、種々の添加剤を含むことができる。添加剤としては、特にアルカリハライドまたはアンモニウムハライド、例えば臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化アンモニウム等の再ハロゲン化剤、金属塩、キレート剤を含有させることが望ましい。また蔞酸塩、蔞酸塩、酢酸塩、炭酸塩、燐酸塩等のpH緩衝剤、アルキルアミン類、ポリエチレンオキシド類等の通常漂白液、漂白定着

液に添加することが知られているものを適宜添加することができる。

更に、定着液及び漂白定着液は、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩や蔞酸、蔞砂、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、水酸化アンモニウム等の各種の塩から成るpH緩衝剤を単独或いは2種以上含むことができる。

漂白定着液（浴）に漂白定着補充剤を補充しながら本発明の処理を行なう場合、該漂白定着液（浴）にチオ硫酸塩、チオシアン酸塩又は亜硫酸塩等を含有せしめてもよいし、該漂白定着補充液にこれらの塩類を含有せしめて処理浴に補充してもよい。

本発明においては漂白定着液の活性度を高める

為に、漂白定着浴中及び漂白定着補充液の貯蔵タンク内で所望により空気の吹き込み、又は酸素の吹き込みをおこなってもよく、或いは適当な酸化剤、例えば過酸化水素、臭素酸塩、過硫酸塩等を適宜添加してもよい。

【実施例】

次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが本発明はこれらに限定されない。

【実施例－1】

第1表に示すような本発明のカプラーおよび比較のカプラーを各々銀1モルに対して0.1モルずつ取り、カプラー重量の1倍量のまたは0.6倍量のトリクレジルホスフェート（高沸点有機溶剤）および3倍量の酢酸エチルを加え、60℃に加温して完全に溶解した。この溶液をアルカノールB（アルキルナフタレンスルホネート、デュボン社製）の5%水溶液120mlを含む5%ゼラチン水溶液1200mlと混合し、超音波分散機にて乳化分散し、乳化物を得た。しかるのち、この分散液を緑感性沃臭化銀乳剤（沃化銀6モル%含有）4kg

に添加し、硬膜剤として1, 2-ビス(ビニルスルホニル)エタンの2%溶液(水:メタノール=1:1)120mℓを加え、下引きされた透明なポリエステルベース上に塗布乾燥し、試料1-1~1-9を作成した。(塗布銀量20mg/100cm²)

このようにして得られた試料を常法に従ってウェッジ露光を行った後、以下の現像処理を行った結果を第1表に示す。

〔現像処理工程〕

発色現像液	38℃	3分15秒
漂白液	"	4分20秒
水洗	"	3分15秒
定着液	"	4分20秒
水洗	"	3分15秒
安定液	"	1分30秒
乾燥	47℃±55℃	16分30秒

各処理工程において、使用した処理液組成は下記の如くである。

〔発色現像液組成〕

炭酸カリウム 30 g

臭素酸ナトリウム 10 g

水を加えて1ℓとし、アンモニア水または水酢酸を用いてpH 3.5に調整する。

〔定着液組成〕

チオ硫酸アンモニウム 180 g

無水亜硫酸ナトリウム 12 g

メタ重亜硫酸ナトリウム 2.5 g

エチレンジアミンテトラ酢酸

2ナトリウム 0.5 g

炭酸ナトリウム 10 g

水を加えて1ℓとする。

〔安定化液組成〕

ホルマリン(37%水溶液) 2 mℓ

コニダックス

〔小西六写真工業(株)製〕 5 mℓ

水を加えて1ℓとする。

以下余白

炭酸水素ナトリウム	2.5 g
亜硫酸カリウム	5 g
臭化ナトリウム	1.3 g
沃化カリウム	2 mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5 g
塩化ナトリウム	0.6 g
ジエチレントリアミン五酢酸	
ナトリウム	2.5 g
4-アミノ-3-メチル-N-	
エチル-N-(β-ヒドロキシ	
エチル)アニリン硫酸塩	4.8 g
水酸化カリウム	1.2 g
水を加えて1ℓとし、水酸化カリウムまたは20%硫酸を用いて、pH10.06に調整する。	
〔漂白液組成〕	
エチレンジアミンテトラ酢酸鉄	
アンモニウム塩	100 g
エチレンジアミンテトラ酢酸	10 g
臭化アンモニウム	150 g
水酢酸	40 mℓ

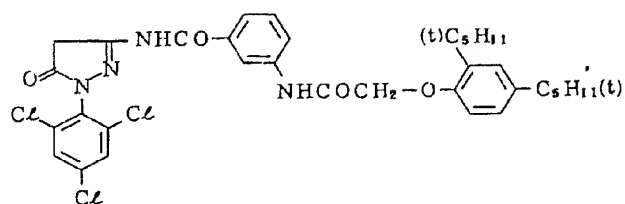
第1表

試料名	使用カプラー	最大濃度比 ⁽¹⁾ (%)	
		H/C ⁽²⁾ =1.0	H/C ⁽²⁾ =0.6
1-1	比較カプラー (1)	100	100
1-2	" (2)	53	41
1-3	本発明カプラー例示(1)	122	134
1-4	" (4)	119	128
1-5	" (5)	122	120
1-6	" (9)	108	122
1-7	" (9)	117	119
1-8	" (9)	118	127
1-9	" (9)	126	135

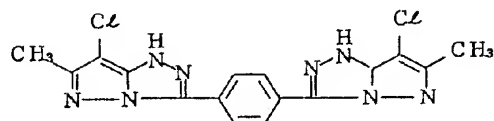
(1) 比較カプラー(1)の最大濃度を100として他のカプラーの最大濃度を相対値(%)で表記した。

(2) H:高沸点有機溶剤量、C:カプラー量(一定モル量)、H/C=1.0とH/C=0.6とでは後者の方が高沸点有機溶剤量は少ない。

比較カプラー(1)



比較カプラー(2)



(英 国 特 許 第 1,398,979 号 で 開 示 さ れ て い る
化 合 物)

臭化カリウム 0.7 g
塩化ナトリウム 0.2 g
炭酸カリウム 30.0 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩 3.0 g
ポリリン酸 (TPPS) 2.5 g
3-メチル-4-アミノ-N-
エチル-N-(β-メタンスルホン
アミドエチル)-アニリン硫酸塩 5.5 g
水酸化カリウム 2.0 g
水を加えて全量を1ℓとし、pH10.20に調整
する。

〔漂白定着液〕

エチレンジアミンテトラ酢酸第2鉄
アンモニウム2水塩 60 g
エチレンジアミンテトラ酢酸 3 g
チオ硫酸アンモニウム(70%溶液) 100 ml
亜硫酸アンモニウム(40%溶液) 27.5 ml
炭酸カリウムまたは水酢酸でpH7.1に調整し
水を加えて全量を1ℓとする。

第1表の結果から、本発明のカプラーは発色助
剤である高沸点有機溶剤に対する溶解性が良好で
高い最大濃度が得られることがわかる。

〔実施例-2〕

実施例-1に於ける試料1-1~1-9を同様
にウェッジ露光し、以下の現像処理を行なった。
これらの結果を第2表に示す。なお最大濃度比の
測定は実施例-1と同一方法により行なった。

〔現像処理工程〕

発色現像	38℃	3分30秒
漂白定着	33℃	1分30秒
安定化処理		
／又は水洗処理	25~30℃	3分
乾燥	75~80℃	2分

各処理工程において、使用した処理液組成は下
記の如くである。

〔発色現像液〕

ベンジルアルコール	15 ml
エチレングリコール	15 ml
亜硫酸カリウム	2.0 g

〔安定化液〕

5-クロロ-2-メチル-4-	
イソチアゾリン-3-オン	1.0 g
エチレングリコール	10 g

以下余白

第 2 表

試料No	使用カプラー	最大濃度比 (%)	
		H/C=1.0	H/C=0.6
2-1	比較カプラー (1)	100	100
2-2	" (2)	49	44
2-3	本発明のカプラー(1)	109	117
2-4	" (4)	114	122
2-5	" (5)	117	132
2-6	" (9)	108	119
2-7	" (13)	119	128
2-8	" (16)	112	130
2-9	" (24)	123	127

第2表の結果から本発明のカプラーを含む試料2-3～2-9は高沸点有機溶剤に対する溶解性が良好で比較試料に比べ高い最大濃度が得られることがわかる。

〔実施例-3〕

トリアセチルセルローズ支持体上に第3表に示す化合物を含有するゼラチン水溶液を塗布することにより第1層(最下層)～第11層(最上層)からなる多層ハロゲン化銀感光材料を作製した。各層には第3表に示す化合物以外に界面活性剤、ゼラチンの硬膜剤を添加した。これを試料(3-1)とする。

試料(3-1)の第6層に含有されるマゼンタカプラーを第4表に示すように変えた以外は試料(3-1)と同様にして試料(3-2)～(3-9)を作製した。

各試料について通常の方法でウエッジ露光した後、下記の現像処理を行なった。結果を第4表に示す。なお、最大濃度比の測定は実施例-1と同一の方法で行なった。

〔処理工程(38℃)〕

処理時間

第1現像

6分

第1水洗

2分

反転

2分

発色現像

6分

調整

6分

漂白

6分

定着

4分

最終水洗

4分

安定

30秒

各処理工程に用いた処理液の組成は次の通りである。

〔第1現像〕

ニトリローN, N, N-トリ

メチレンホスホン酸5ナトリ

ウム塩水溶液(45%)

10mℓ

亜硫酸カリウム・2水和物

35.0g

臭化ナトリウム

2.2g

チオシアン酸ナトリウム

1.0g

沃化カリウム

4.5mg

水酸化カリウム

4.5g

ジエチレングリコール

12.0mℓ

1-フェニル-4-ヒドロキシ

メチル-3-ピラゾリドン

1.5g

無水炭酸カリウム

14.0g

重炭酸ナトリウム

12.0g

ヒドロキシノンスルホン酸カリウム

22.0g

水を加えて1ℓとし、pH 9.6に調整。

〔反転液〕

プロピオン酸

12.0mℓ

無水塩化第1スズ

1.5g

パラアミノフェノール

0.5mg

水酸化ナトリウム

5.0g

ニトリローN, N, N-トリ

メチレンホスホン酸5ナトリ

ウム塩水溶液(45%)

15.0mℓ

水を加えて1ℓとし、pH 5.8に調整。

〔発色現像液〕

ニトリローN, N, N-トリ

メチレンホスホン酸5ナトリ

ウム塩水溶液 (45%)	5.0ml
リン酸 (85%)	7.0ml
臭化ナトリウム	0.7g
沃化カリウム	30.0mg
水酸化カリウム	20.0g
シトラジン酸	1.3g
4-アミノ-N-エチル-(β- メタンスルホンアミドエチル)- m-トリイジンセスキサルフェート・	
1水和物	11.0g
1,8-ヒドロキシ-3,6- ジチアオクタン	1.0g
水を加えて1ℓとし、pH 1.7に調整。	

[調整液]

亜硫酸カリウム	15.0g
エチレンジアミン4酢酸	8.0g
α-モノチオグリセロール	0.5ml
水を加えて1ℓとし、pH 6.2に調整。	

[漂白液]

硝酸カリウム	25.0g
--------	-------

臭化カリウム	80.0g
エチレンジアミン4酢酸鉄(II)	
アンモニウム	110.0g
臭化水素酸	30.0ml
エチレンジアミン4酢酸	4.0g
水を加えて1ℓとし、pH 5.7に調整	
[定着液]	
チオ硫酸アンモニウム	55.0g
エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム	0.8g
メタ亜硫酸ナトリウム	7.5g
水酸化ナトリウム	1.5g
水を加えて1ℓとし、pH 6.6に調整。	

[安定液]

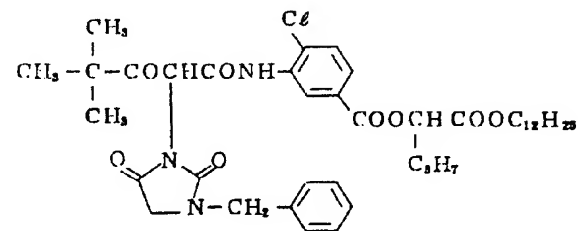
ホルマリン (35%)	6.0ml
コニダックス	
(小西六写真工業株式会社製)	7.5ml
水を加えて1ℓとする。	

以下余白

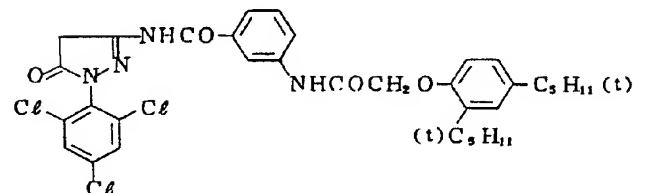
第 3 表

第11層	保護層	ポリメチルメタクリレート粒子
第10層	第1青感乳剤層	沃臭化銀(沃化銀 5.9モル%) Yカプラー0.06モル/銀1モル
第9層	第2青感乳剤層	沃臭化銀(沃化銀 5.9モル%) Yカプラー0.20モル/銀1モル
第8層	イエローフィルター層	黄色コロイド銀と2,5-ジ- <i>tert</i> - オクチルハイドロキノン ₂ の乳化物
第7層	第1緑感乳剤層	沃臭化銀(沃化銀 6モル%) Mカプラー0.002モル/銀1モル
第6層	第2緑感乳剤層	沃臭化銀(沃化銀 6モル%) Mカプラー0.006モル/銀1モル
第5層	中間層	
第4層	第1赤感乳剤層	沃臭化銀(沃化銀 5.6モル%) Cカプラー0.01モル/銀1モル
第3層	第2赤感乳剤層	沃臭化銀(沃化銀 5.6モル%) Cカプラー0.03モル/銀1モル
第2層	中間層	
第1層	反射防止層	黒色コロイド銀
トリアセチルセルローズ(支持体)		

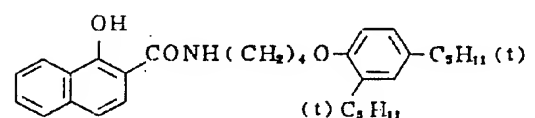
Yカプラー



Mカプラー(比較カプラー1)



Cカプラー



第 4 表

試料No	使用カプラー	最大濃度比 (%)	
		H/C=1.0	H/C=0.6
3-1	比較カプラー (1)	100	100
3-2	" (2)	38	32
3-3	本発明のカプラー(1)	105	109
3-4	" (2)	107	106
3-5	" (5)	109	106
3-6	" (14)	112	107
3-7	" (19)	106	108
3-8	" (19)	110	106
3-9	" (24)	104	105

第4表の結果から、本発明のカプラーは高沸点有機溶剤に対する溶解性が高く、比較試料に比べて高い最大濃度が得られることがわかる。

[実施例 - 4]

実施例 - 1 における高沸点有機溶剤をジオクチルフタレートに代えた以外は実施例 - 1 と同様にして試料を作製し、実施例 - 1 と同様にして露光、現像処理を行なった。結果を第5表に示す。

第 5 表

試料No	使用カプラー	最大濃度比	
		H/C=1.0	H/C=0.6
4-1	比較カプラー (1)	100	100
4-2	" (2)	39	43
4-3	本発明カプラー例示(1)	109	115
4-4	" (2)	113	117
4-5	" (7)	114	113
4-6	" (14)	115	118

第5表の結果から、本発明のカプラーは高沸点有機溶剤を変えた場合においても溶解性が高く、高い最大濃度が得られることがわかる。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

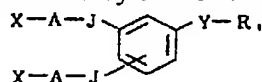
代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

Title

Silver halide colour photography photosensitive materials

Patent Claims

Silver halide colour photography photosensitive materials characterized in that it contains a coupler with a ballast group represented by the following formula (I).



In the formula, A denotes a coupler residue, X denotes a group which is bonded to the coupler core and is released by performing a coupling reaction to the oxidised compound of the main colour developer, or a hydrogen atom, R1 denotes alkyl group, cycloalkyl group, bridged hydrocarbon compound residue or aryl group, J denotes -CO- or -SO2-, Y denotes -NHCO-, -CONH- or -NHSO2-.

Detailed Description of the Invention**Technical Field of the Invention**

This invention relates to silver halide colour photography photosensitive materials containing a coupler which has a ballast group.

Prior Art

In the field of photographic technique, an image is generally formed by the coupling reaction of the silver halide developer (namely an oxidised primary aromatic amine developer) and a colour-forming compound generally called a 'coupler'. The dye formed by coupling, depending on the chemical composition of the developer and the coupler, is indoaniline, azomethine, indamine or indophenol dye. In colour photography photosensitive materials, the colour formed by the subtractive colour process is usually used, and the obtained image-forming dye is the usual cyan, magenta and yellow dye. These are formed in the sensitive silver halide layer (namely, silver halide emulsion sensitive to red, green and blue radiation) or in contact with these, by radiation which forms the colour complementary to the radiation which the image-formation dyes absorb.

This is a technology which has developed satisfactorily, and so numerous patents and technical reports are known in relation to the chemicals which can be used as couplers to form a photographic image. Couplers which are desirable to form a cyan dye by reaction

with an oxidized colour-formation developer are phenols and naphthols. Representatives of these colour-developing agents are cited in the specifications of US2,772,162, US2,895,826, US3,002,836, US3,034,892, US2,474,293, US2,423,730, US2,367,531, US3,041,236, and in 'Developers - literature - summary' [published in Agfa reports, Vol 2, pp156-175, (1961)].

Couplers which are desirable to form a magenta dye by reaction with an oxidized colour-formation developer are pyrazolone, pyrazolotriazole, pyrazolobenzimidazole and indazolone. Representatives of these couplers are cited in the specifications of US2,600,788, US2,369,489, US2,343,703, US2,311,082, US2,673,801, US3,152,896, US3,519,429, US3,061,432, US3,062,653, US3,725,067, US2,908,573, and in 'Developers - literature - summary' [published in Agfa reports, Vol 2, pp126-156, (1961)].

Couplers which are desirable to form a yellow dye by reaction with an oxidized colour-formation developer are acylacetanilide, for example benzoylacetanilide and pivalylacetanilide. Representatives of these couplers are cited in the specifications of US2,875,057, US2,407,210, US3,265,506, US2,298,443, US3,048,194, US3,447,928, and in 'Developers - literature - summary' [published in Agfa reports, Vol 2, pp112-126, (1961)].

There are also couplers which form a black dye or colourless (neutral) dye by reaction with an oxidized colour-formation developer. Representatives of these couplers are resorcinol and m-aminophenol and the like. These cited in for example the specifications of US1,939,231, US2,181,944, US2,333,106, US4,126,461, and DE2,644,194 and DE2,650,764.

Compounds are also known with the same form as couplers, and which react with oxidized developers, but do not form dyes. These kinds of compound are used to correct the coloured image, by competing with the dye-forming coupler in the reaction with oxidized colour developer, or by releasing a photographic processing agent such as development inhibitor as a result of the coupling reaction. Many of these compounds are not generally called 'couplers', but regarded from the point of view of the form in which these compounds react in photographic processing, they are analogous to couplers, and it is desirable to regard these compounds as couplers. In this invention, these compounds are regarded as couplers. Representatives of such couplers are cited in the specifications of US3,632,345, US3,928,041, US3,938,996, US3,958,993, US3,961,959, US4,010,035, US4,029,503, US4,046,574, US4,049,455, US4,052,213, US4,063,950, US4,074,021,

US4,121,934, US4,157,916, US4,171,223, US4,186,012 and US4,187,110, GB1,445,797, GB1,504,094, GB1,536,341, and GB2,032,914A, DE2,448,063, DE2,552,505, DE2,610,546 and DE2,617,310, and BE839,083.

When a coupler is included in photographic constituents, the coupler is generally dispersed in the photographic constituents by supplement of a high boiling point solvent, called a developer aid. By including a group called a ballast group in the coupler molecule, the coupler becomes non-diffusing, and becomes soluble in the developer aid. This ballast group is present at a site other than the coupling position on the coupler, and provides the coupler with sufficient bulk to cover the coupler and make it non-diffusible in the photographic constituents in processing. It is inferred that the properties and dimensions of the ballast group depend on the bulk of the coupler in the absence of the ballast group, and whether or not other substituents are present.

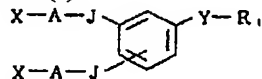
There are many couplers known in this field of technology, but there are usually technical problems with improving the characteristics of many of the couplers and the dyes obtained from them, or in making the most suitable ones in characteristic use coupler and the obtained dyes.

Object of the Invention

The object of this invention is to put forward silver halide colour photography photosensitive materials containing a coupler which has a ballast group with extremely improved solubility with respect to the high boiling point organic solvent as a developer aid.

Construction of the Invention

The aforesaid object of this invention is achieved by providing silver halide colour photography photosensitive materials containing a coupler with a ballast group represented by the following formula (I).

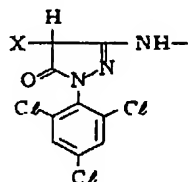


In the formula, A denotes a coupler residue, X denotes a group which is bonded to the coupler core and is released by performing a coupling reaction to the oxidised compound of the main colour developer, or a hydrogen atom, R1 denotes alkyl group, cycloalkyl group, bridged hydrocarbon compound residue or aryl group, J denotes -CO- or -SO2-, Y denotes -NHCO-, -CONH- or -NHSO2-.

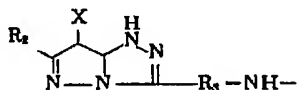
Embodiment of this Invention

The coupler residue represented by A in the aforesaid formula (I) is preferably the residue of a magenta coupler. More preferably, X-A- in the aforesaid formula (I) is one represented by formula (II), (III) or (IV).

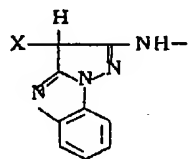
-Formula (II)



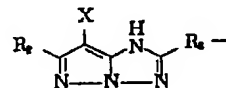
-Formula (III)



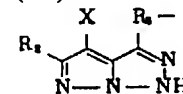
Formula (IV)



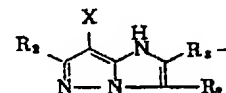
-Formula (V)



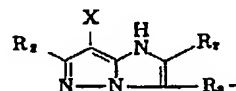
Formula (VI)



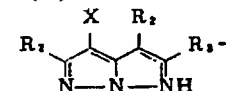
Formula (VII)



Formula (VIII)



Formula (X)



The two R₂s in formulae (VI)-(IX) may be the same or different.

In the formula, R₂ denotes halogen atom, alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, cycloalkyl group, cycloalkenyl group, aryl group, acyl group, sulphonyl group, sulfinyl group, phosphonyl group, carbamoyl group, sulphamoyl group, spiro compound residue, bridged hydrocarbon compound residue, alkoxy group, aryloxy group, heterocyclyl oxy group, siloxy group, acyloxy group, carbamoyloxy group, amino group, acylamino group, sulphonamido group, imido group, ureido group, sulphamoylamino group, alkoxycarbonylamino group, aryloxycarbonylamino group, alkoxycarbonyl group, aryloxycarbonyl group, alkylthio group, arylthio group or heterocyclylthio group, R₃ denotes alkylene group, alkenylene group, alkynylene group, cycloalkylene group, or cycloalkenylene group or the like.

In formula (II)-(IX), the halogen atom denoted by R2 may be for example chlorine atom, bromine atom, particularly chlorine atom.

The alkyl group denoted by R2, for example, preferably has 1-32C, the alkenyl group, alkynyl group, have 2-32C, the cycloalkyl group, cycloalkenyl group has 3-12C, particularly 5-7C, moreover the alkyl group, alkenyl group, alkynyl group may be linear or branched. Moreover, the alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, cycloalkyl group, cycloalkenyl group may have substituents [for example aryl, cyano, halogen atom, heterocycle, cycloalkyl, cycloalkenyl, spiro compound residue, bridged hydrocarbon compound residue, and in addition, ones substituted via carbonyl group such as acyl, carboxy, carbamoyl, alkoxycarbonyl, aryloxy carbonyl, furthermore, ones substituted via a heteroatom {specifically ones substituted via an oxygen atom, such as hydroxy, alkoxy, aryloxy, heterocyclyloxy, siloxy, acyloxy, carbamoyloxy and the like, ones substituted via a nitrogen atom, such as nitro, amino (including dialkylamino and the like), sulphamoylamino, alkoxycarbonylamino, aryloxy carbonylamino, acylamino, sulphonamido, imido, ureido and the like, ones substituted via a sulphur atom, such as alkylthio, arylthio, heterocyclylthio, sulphonyl, sulphinyl, sulphamoyl and the like, and ones substituted via a phosphorus atom, such as phosphonyl, and the like}].

Specifically, for example methyl group, ethyl group, isopropyl group, t-butyl group, pentadecyl group, heptadecyl group, 1-hexylnonyl group, 1,1'-dipentylnonyl group, 2-chloro-t-butyl group, trifluoromethyl group, 1-ethoxytridecyl group, 1-methoxyisopropyl group, methanesulphonylethyl group, 2,4-di-t-amylphenoxymethyl group, anilino group, 1-phenylisopropyl group, 3-m-butan sulphonylaminophenoxypropyl group, 3-4'-{ α -[4''(p-hydroxybenzenesulphonyl)phenoxy]dodecanoylamino}phenylpropyl group, 3-{4'-[α -(2'',4''-di-t-amylphenoxy)butanamido]phenyl}-propyl group, 4-[α -(o-chlorophenoxy)tetradecanamidophenoxy]propyl group, allyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group and the like may be proposed.

The aryl group represented by R2 is preferably phenyl group, and may have a substituent (for example alkyl group, alkoxy group, acylamino group, and the like).

Specifically, phenyl group, 4-t-butylphenyl group, 2,4-di-t-amylphenyl group, 4-tetradecanamidophenyl group, hexadecyloxyphenyl group, 4'[α -(4''-t-butylphenoxy)tetradecanamido]phenyl group and the like may be proposed.

The heterocyclcyl group represented by R2 preferably has 5-7 members, and may be substituted, or may be condensed. Specifically, 2-furyl group, 2-thienyl group, 2-pyrimidinyl group, 2-benzothiazolyl group may be proposed.

As the acyl group represented by R2, for example alkyl carbonyl group such as acetyl group, phenylacetyl group, dodecanoyl group, α -2,4-di-t-amylphenoxybutanoyl group and the like, aryl carbonyl group such as benzoyl group, 3-pentadecyloxybenzoyl group, p-chlorobenzoyl group and the like may be proposed.

As the sulphonyl group represented by R2, alkyl sulphonyl group such as methylsulphonyl group, dodecylsulphonyl group, and aryl sulphonyl group such as benzene sulphonyl group, p-toluenesulphonyl group and the like may be proposed.

As the sulphinyl group represented by R2, alkylsulfinyl group such as ethylsulphinyl group, octylsulphinyl group, 3-phenoxybutylsulphinyl group and the like, and arylsulphinyl group such as phenyl sulphinyl group, m-pentadecylphenylsulphinyl group and the like may be proposed.

As the phosphonyl group represented by R2, alkylphosphonyl group such as butyloctylphosphonyl group, alkoxyphosphonyl group such as octyloxyphosphonyl group, and the like, aryloxyphosphonyl group such as phenoxyphosphonyl group, and arylphosphonyl group such as phenylphosphonyl and the like may be proposed.

The carbamoyl group represented by R2 may have the alkyl group, aryl group (preferably phenyl group) and the like substituted, and for example N-methylcarbamoyl group, N,N-dibutylcarbamoyl group, N-(2-pentadecyloctylethyl)carbamoyl group, N-ethyl-N-dodecylcarbamoyl group, N-{3-(2,4-di-t-amylphenoxy)propyl}carbamoyl group and the like may be proposed.

The sulphamoyl group represented by R2 may have the alkyl group, aryl group (preferably phenyl group) and the like substituted, and for example N-propylsulphamoyl group, N,BN-diethylsulphamoyl group, N,N-diethylsulphamoyl group, N-(2-pentadecyloxyethyl)sulphamoyl group, N-ethyl-N-dodecylsulphamoyl group, N-phenylsulphamoyl group and the like may be proposed.

As the spiro compound residue represented by R2, for example spiro[3.3]heptan-1-yl and the like may be proposed.

As the bridged hydrocarbon compound residue represented by R2, for example bicyclo[2.2.1]heptan-1-yl, tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-1-yl, 7,7-dimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-1-yl and the like may be proposed.

The alkoxy group represented by R2 may be one which is substituted further as proposed for the aforesaid alkyl group, for example methoxy group, propoxy group, 2-ethoxyethoxy group, pentadecyloxy group, 2-dodecyloxyethoxy group, phenethyloxyethoxy group. and the like may be proposed.

As the aryloxy group represented by R2, phenyloxy group is preferred and furthermore the aryl core may be substituted by a substituent or atom as proposed for the aforesaid aryl group for example phenoxy group, p-t-butylphenoxy group, m-pentadecylphenoxy group and the like may be proposed.

As the heterocyclyl oxy group represented by R2, one having 5-7 members is preferred and the said heterocyclyl may have further substituents, for example 3,4,5,6-tetrahydropyranyl-2-oxy group, 1-phenyltetrazol-5-oxy group and the like may be proposed.

The siloxy group represented by R2 may be further substituted by alkyl group or the like, for example trimethylsiloxy group, triethylsiloxy group, dimethylbutylsiloxy group and the like may be proposed.

As the acyloxy group represented by R2, for example alkylcarbonyloxy group, aryloxygarbonyloxy group and the like may be proposed, and may further have substituent, specifically acetyloxy group, α -chloroacetyloxy group, benzoyloxy group and the like may be proposed.

The carbamoyloxy group represented by R2 may have the alkyl group, aryl group and the like substituted, for example N-ethylcarbamoyl group, N,N-diethylcarbamoyloxy group, N-phenylcarbamoyloxy group and the like may be proposed.

The amino group represented by R2 may be substituted by alkyl group, aryl group (preferably phenyl group) and the like, for example, ethylamino group, anilino group, m-chloroanilino group, 3-pentadecyloxycarbonylanilino group, 2-chloro-5-hexadecanamidoanilino group and the like may be proposed.

As the acylamino group represented by R2, alkyl carbonylamino group, arylcarbonylamino group (preferably phenylcarbonylamino group) and the like may be proposed, and these may have further substituents, specifically acetamido group, α -ethylpropanamido group, N-phenylacetamido group, dodecanamido group, 2,4-di-t-amylphenoxyacetamido group, α -3-t-butyl-4-hydroxyphenoxybutanamido group and the like may be proposed.

As the sulphonamido group represented by R2, alkyl sulphonylamino group, arylsulphonylamino group and the like may be proposed, and these may have further substituents. Specifically, methylsulphonylamino group, pentadecylsulphonylamino group, benzenesulphonylamido group, p-toluenesulphonamido group, 2-methoxy-5-t-amylbenzenesulphonamido group and the like may be proposed.

The imido group represented by R2 may be an open chain or a cyclic one, and may have substituent for example succinimido group, 3-heptadecylsuccinimido group, phthalimido group, glutarimido group and the like may be proposed.

The ureido group represented by R2 may be substituted by alkyl group, aryl group (preferably phenyl group), for example N-ethylureido group, N-methyl-N-decylureido group, N-phenylureido group, N-p-tolylureido group and the like may be proposed.

The sulphamoylamino group represented by R2 may be substituted by alkyl group, aryl group (preferably phenyl group), for example N,N-dibutylsulphamoylamino group, N-methylsulphamoylamino group, N-phenylsulphamoylamino group, and the like may be proposed.

As the alkoxy carbonylamino group represented by R2, which may have further substituents, for example methoxycarbonylamino group, methoxyethoxycarbonylamino group, octadecyloxycarbonylamino group and the like may be proposed.

The aryloxycarbonylamino group represented by R2 may have substituent, and for example phenoxy carbonylamino group, 4-methylphenoxy carbonylamino group and the like may be proposed.

The alkoxy carbonyl group represented by R2 may have further substituents, and for example methoxy carbonyl group, butyloxy carbonyl group, dodecyloxy carbonyl group, octadecyloxy carbonyl group, ethoxymethoxy carbonyloxy group, benzyloxy carbonyl

group and the like may be proposed.

The aryloxy carbonyl group represented by R2 may have further substituents, and for example phenoxy carbonyl group, p-chlorophenoxy carbonyl group, m-pentadecyloxyphenoxy carbonyl group and the like may be proposed.

The alkylthio group represented by R2 may have further substituents, and for example ethylthio group, dodecylthio group, octadecylthio group, phenethylthio group, 3-pheoxypropylthio group and the like may be proposed.

The arylthio group represented by R2 is preferably phenylthio and may have further substituents, and for example phenylthio group, p-methoxyphenylthio group, 2-t-octylphenylthio group, 3-octadecylphenylthio group, 2-carboxyphenylthio group, p-acetaminophenyl group and the like may be proposed.

As the heterocyclyl thio group represented by R2, a 5-7 membered heterocyclylthio group is preferred and it may further be a fused ring, and moreover it may have substituents. For example, 2-pyridylthio group, 2-benzothiazolylthio group, 2,4-diphenoxy-1,3,5-triazole-6-thio group may be proposed.

The alkylene represented by R3 preferably has 1-32C, the alkenylene group, alkynylene group have 2-32C, the cycloalkylene group, cycloalkenylene group have 3-12C, particularly 5-7C, moreover the alkylene group, alkenylene group or alkynylene group may be linear or branched.

Moreover, the alkylene group, alkenylene group, alkynylene group, cycloalkylene group, cycloalkenylene group may have substituents [for example aryl, cyano, halogen atom, heterocycle, cycloalkyl, cycloalkenyl, spiro compound residue, bridged hydrocarbon compound residue, and in addition, ones substituted via carbonyl group such as acyl, carboxy, carbamoyl, alkoxy carbonyl, aryloxy carbonyl, furthermore, ones substituted via a heteroatom {specifically ones substituted via an oxygen atom, such as hydroxy, alkoxy, aryloxy, heterocyclyloxy, siloxy, acyloxy, carbamoyloxy and the like, ones substituted via a nitrogen atom, such as nitro, amino (including dialkylamino and the like), sulphonamoylamino, alkoxy carbonylamino, aryloxy carbonylamino, acylamino, sulphonamido, imido, ureido and the like, ones substituted via a sulphur atom, such as alkylthio, arylthio, heterocyclylthio, sulphonyl, sulphinyl, sulphonoyl and the like, and ones substituted via a phosphorus atom, such as phosphonyl, and the like}].

Specifically, methylene group, ethylene group, propylene group, isopropylene group, pentadecylene group, cyclohexylene group and the like may be proposed.

As arylene group represented by R₃, phenylene group is preferred and it may have a substituent (for example alkyl group, alkoxy group, acylamino group and the like).

Specifically, phenylene group, benzylylene group may be proposed.

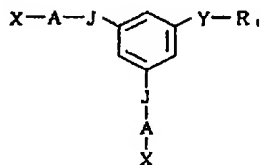
As the group represented by X in formula (I), which is the group that can leave by the coupling reaction with the oxidised form of the colour developer, for example halogen atom (for example fluorine atom, chlorine atom, bromine atom and the like), alkoxy group (for example methoxy group, benzyloxy group and the like), aryloxy group (for example phenoxy group, p-nitrophenoxy group and the like), acyloxy group (for example oxy group (sic) and the like), alkylamino group (for example propylamino group, diethylamino group and the like), aryloxyamino group (for example anilino group, p-hydroxyanilino group and the like), sulphonamido group (for example methylsulphonamido group, phenylsulphonamido group and the like), sulphinamido group (for example phenylsulphinamido group and the like), acylamino group (for example acetylaminogroup, benzoylamino group and the like), alkylthio group (for example tetradecane thio group, benzylthio group, and the like), arylthio group, (for example phenylthio group, 2-naphthoxy-5-octylphenylthio group, p-nitrophenylthio group and the like), alkylsulphinyl group (for example dodecylsulphinyl group and the like), arylsulphinyl group (for example phenylsulphinyl group, p-nitrosulphinyl (sic) group and the like), heterocyclic group (for example pyrazoyl group, succinimido group, pyrrolinyl group, morphoninyl group, piperidyl (sic) group, imidazolyl group, piperidinyl group, hydantoyl group and the like) thiocyano group, sulpho group and the like may be proposed.

X in formula (II), (III) and (IV) is the same as X shown in formula (I).

As the alkyl group represented by R₁ in formula (I), one which forms a chain, branch or ring of 1-20C is preferred, for example methyl group, i-propyl group, t-butyl group, dodecyl group, or the like, as cycloalkyl, for example cyclopentyl group, cyclohexyl group and the like, as bridged hydrocarbon compound residue, adamantyl group and the like may be proposed.

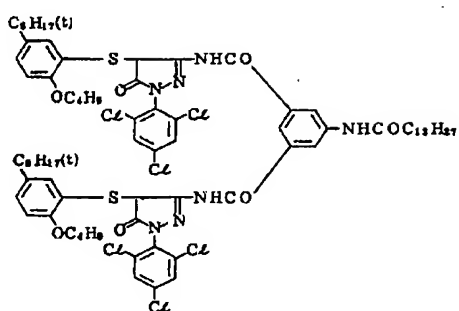
As the aryl group represented by R₁, preferably one which has 6-10C, for example phenyl group, naphthyl group and the like may be proposed. These alkyl groups, aryl groups may each have substituents, and as substituents, for example halogen atom (for example fluorine atom, chlorine atom, bromine atom and the like), cyano group, hydroxy group, alkoxy group (for example methoxy group, ethoxy group, i-butoxy group, dodecyloxy group and the like), aryloxy group (for example phenoxy group, 2,4-di-*t*-pentylphenoxy group and the like), nitro group, amino group, sulpho group, carboxy group, acylamino group, (for example acetylamino group, benzoylamino group, and the like), sulphonamido group (for example methylsulphonamido group, octylsulphonamido gp, benzenesulphonamido group and the like), sulphamoyl group (for example methylsulphamoyl group, propylsulphamoyl group, phenylsulphamoyl group and the like), hydroxycarbonyl group (for example ethoxycarbonyl group and the like), aryloxycarbonyl group (for example phenoxycabonyl group and the like), alkylthio group, arylthio group, alkylsulphonyl group, arylsulphonyl group, dialkylamino group and the like may be proposed. There may be two or more of these substituents, and in these circumstances, the substituents may be the same or different.

Of the compounds represented by the aforesaid formula (I), ones with the following structure are particularly preferred.

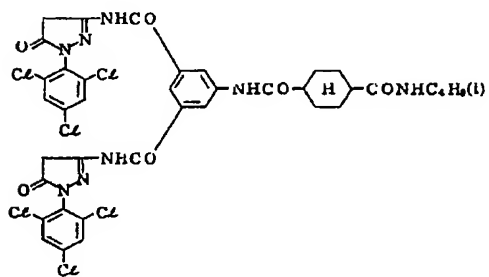


In the following, specific examples of couplers with the ballast group represented by the aforesaid formula (I) are shown, but this invention is not limited to these.

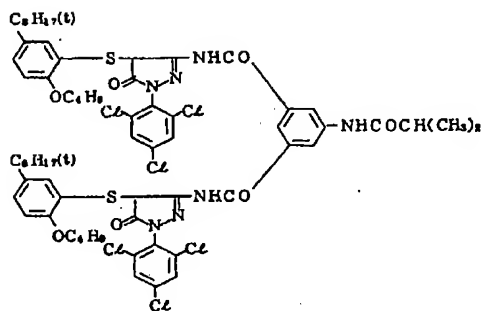
(1)



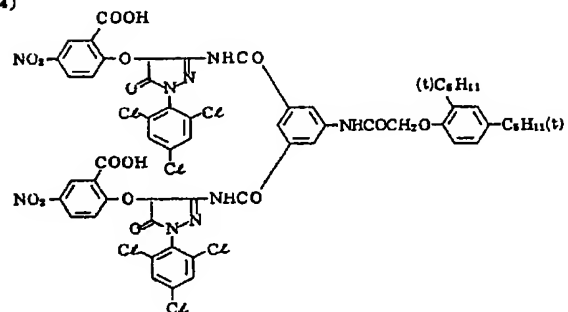
(2)



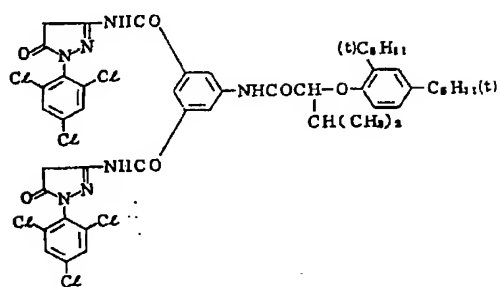
(3)



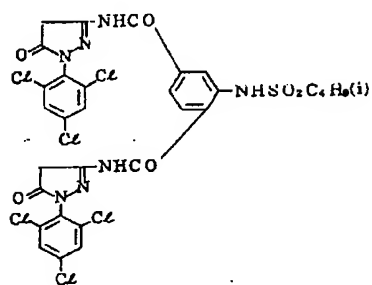
(4)



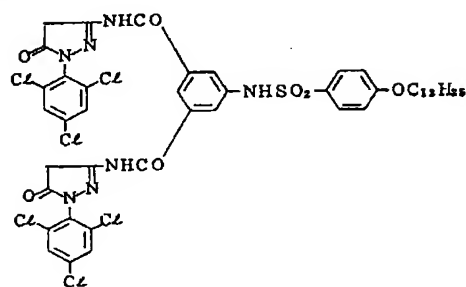
(5)



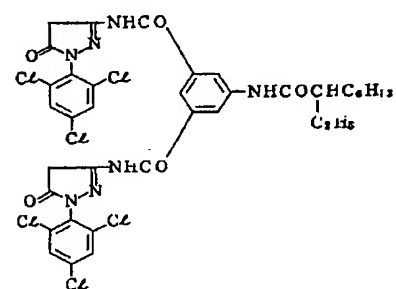
(6)



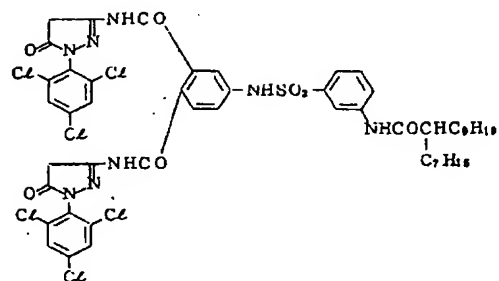
(9)



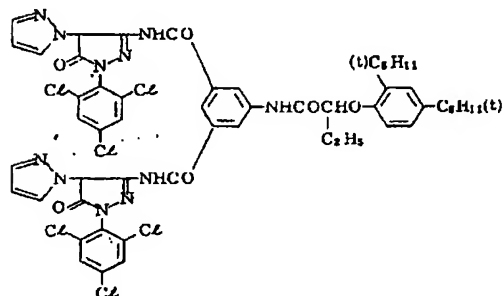
(10)



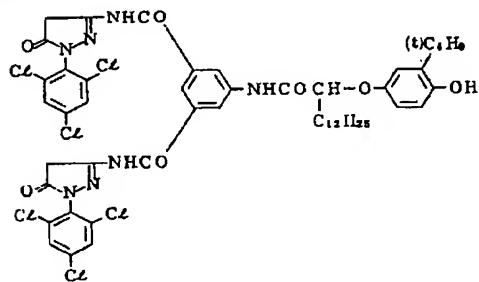
(7)



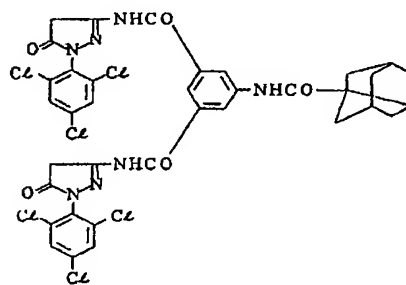
(8)



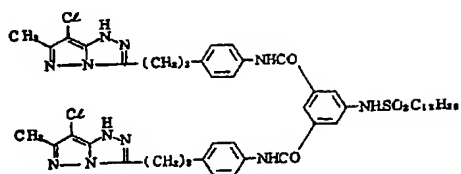
(11)



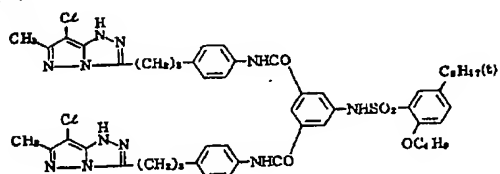
(12)



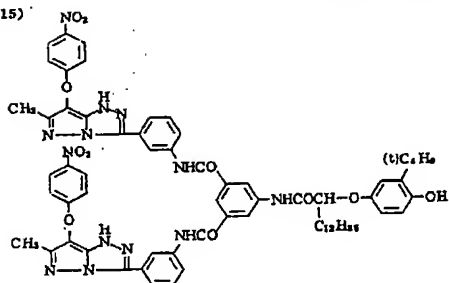
(13)



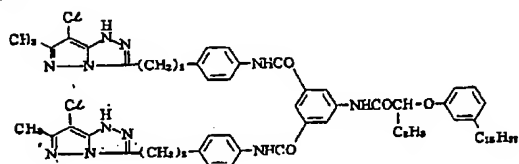
(14)



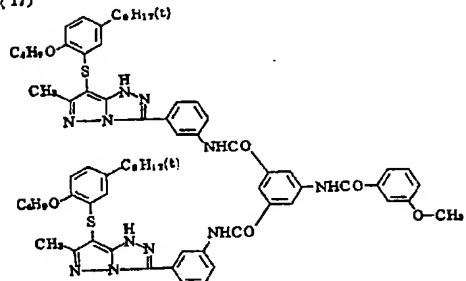
(15)



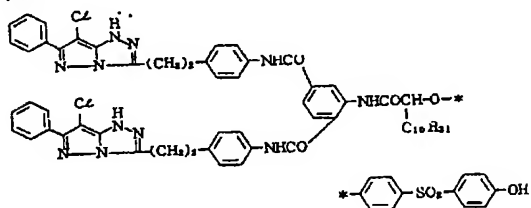
(16)



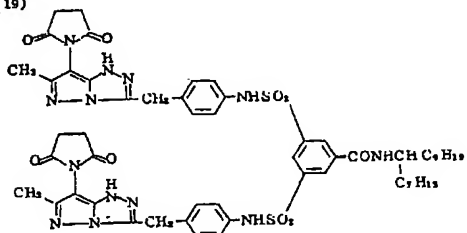
(17)



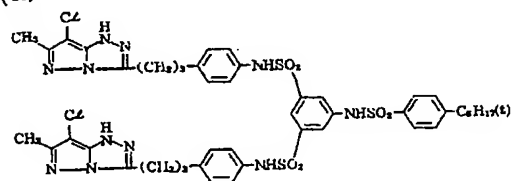
(18)



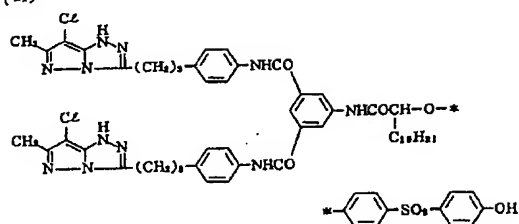
(19)



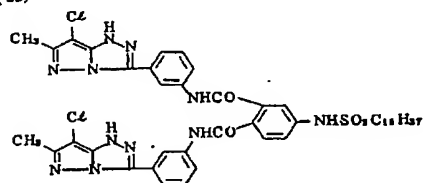
(20)



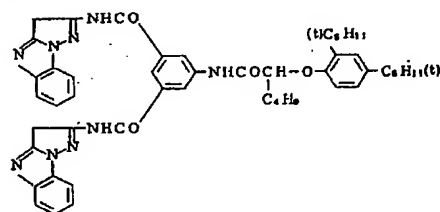
(21)



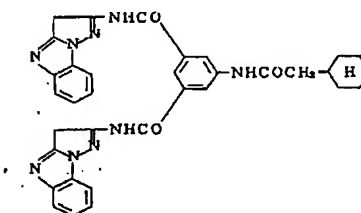
(22)



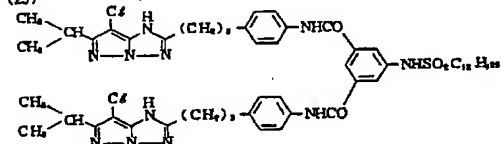
(23)



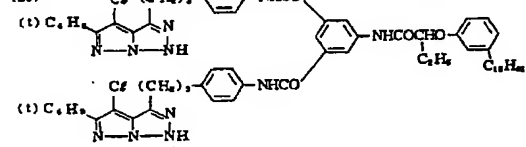
(24)



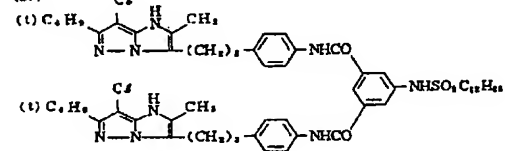
(25)



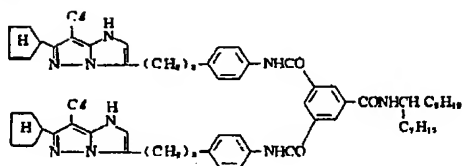
(26)



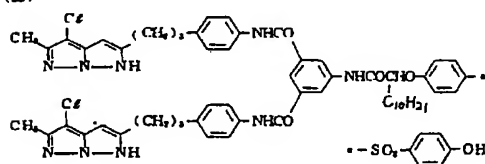
(27)



(28)



(29)

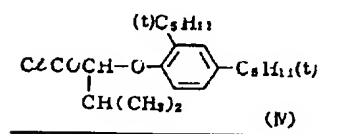
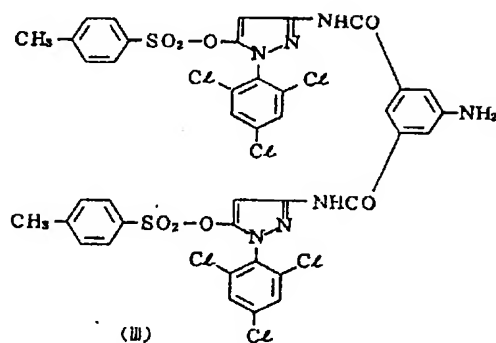
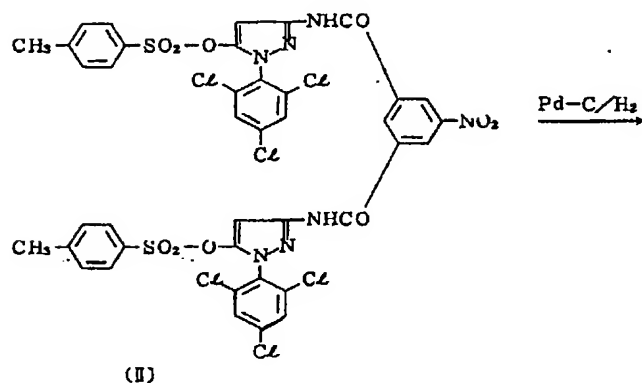
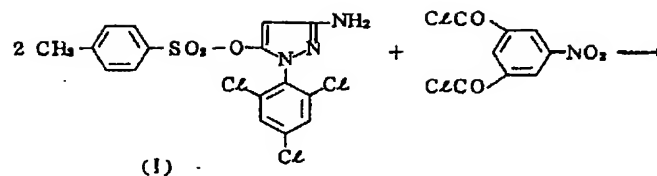


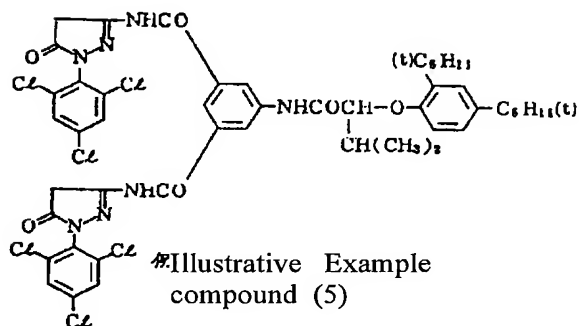
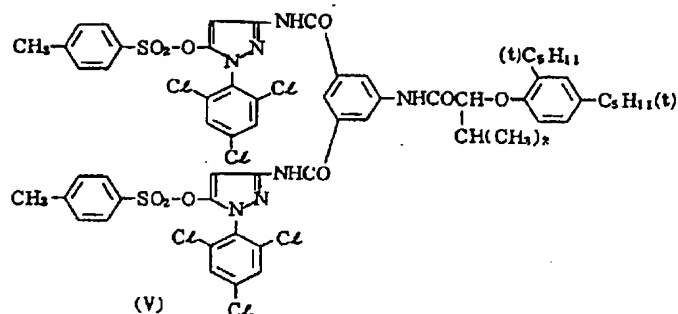
In the following, synthesis examples are shown.

Synthesis Example 1

Synthesis of Illustrative Example compound (5).

Reaction scheme.





Synthesis of (I)

55.9g (0.20 moles) of 1-(2,4,6-trichloro)phenyl-pyrazol-5-one was added to 560 ml of acetonitrile, and 20.2 g of pyridine was added. 38.2g (0.20 moles) of toluene sulphonic acid chloride was added dropwise, and after 2 hours, the reaction liquor was added to 5 l of water. The precipitated solid was filtered off. The target compound was obtained by recrystallization from 700 ml of ethanol.

Synthesis of (II)

21.6g (0.05 moles) of (I) were dissolved in 500 ml of acetonitrile, and 6.3 g of 3-nitro-isophthalic acid chloride was added. After 1 hour, the reaction liquor was added to 2 l of water. The precipitated solid was filtered off, and the target compound was obtained by recrystallization from methanol.

Synthesis of (III)

9.8g (0.01 moles) of (II) were dissolved in 800 ml of ethanol, and 1g of palladium-carbon (5%) catalyst was added, and normal pressure hydrogen was applied. The catalyst was filtered off, and reaction liquor was concentrated to about 100 ml, and the crystals were filtered off to obtain the target compound.

Synthesis of (V)

3.0g (0.003 moles) of (III) was dissolved in 100 ml of tetrahydrofuran, and 1.0g (0.003 moles) of (IV) was added dropwise. The reaction liquor was added to 500 ml of water, and it was extracted with ethyl acetate. After concentration, recrystallization was performed with acetonitrile, and the target compound was obtained.

Synthesis of Illustrative Example compound (5)

1.3g (0.001 moles) of (V) was added to 50 ml of ethanol, and furthermore an aqueous solution containing 1.5g of sodium hydroxide was added. After 2 hours, hydrochloric acid was added to the reaction liquor, to neutralize it, and it was added to 600 ml of water. The precipitated crystals were filtered off and recrystallized from a mixture of ethyl acetate and hexane, to obtain the target compound. Confirmation of the target compound was performed from the nuclear magnetic resonance spectrum and the mass spectrum. m.p. was 118-120°C.

The other example compounds were synthesised similarly.

The silver halide photographic sensitive materials of this invention can be, for example, colour negative and positive films, and colour printing paper.

The silver halide colour photographic sensitive materials of this invention can be, for example, colour negative and positive films, and colour printing paper. The silver halide colour photographic sensitive materials of this invention may be for single colour or multiple colour use. When they are multiple colour silver halide colour photographic sensitive materials, in order to perform subtractive colour process redevelopment, there is usually a multi-layer structure of functional layers with a layer sequence which are silver halide emulsion layers, containing each of a magenta, yellow and cyan coupler as coupler, and photosensitive layers, on a support. However, the number of these layers and the layer sequence can be varied, depending on the significant performance and the proposed use.

For the silver halide emulsion used in the silver halide colour photographic sensitive materials of this invention, any of the silver halide emulsions usually used, such as silver bromide, silver iodobromide, silver, iodochloride, silver chlorobromide, silver chloride and the like, may be used.

The silver halide particles used in the silver halide emulsion of this invention may be obtained by any of the acidic method, neutral method, ammonium method and the like. The said particles may be grown for a while, and seed particles may be created and then grown. The process of creating the seed particles and the process of making them grow may be the same or different.

For the silver halide emulsion, the halide ion and the silver ion may be mixed simultaneously, and either one may be mixed in the presence of the other. Moreover, it may be formed while considering the critical growth rate of the silver halide crystals by controlling the pH and pAg in the mixing vessel of the halide ion and the silver ion and adding simultaneously one by one.

When producing the silver halide emulsion of this invention, the silver halide particle size, particle form, particle size distribution, and particle growth rate can be controlled, if necessary by using a silver halide solvent.

With regard to the silver halide particles used in the silver halide emulsion of this invention, a metal ion can be added and included in the particle interior and/or on the particle surface using a cadmium salt, zinc salt, lead salt, thallium salt, iridium salt or complex, rhodium salt or complex, iron salt or dispersion, in the particle formation step and/or growth step, moreover, a reduction increased sensitivity core may be attached to the interior and/or surface of the particles by placing in a suitable reducing atmosphere.

The silver halide emulsion of this invention may have unnecessary soluble salts removed after completion of silver halide particle growth, or they may be left included. When the said salts are removed, this may be performed based on the methods disclosed in 'Research Disclosure 17643'.

The silver halide particles used in the silver halide emulsion of this invention may be formed from layers which are the same in the interior and the surface, or different.

The silver halide particles used in the silver halide emulsion of this invention may be particles such that the latent image is formed mainly on the surface, or mainly in the interior.

The silver halide particles used in the silver halide emulsion of this invention may have regular crystal forms, and may have irregular crystal form such as spherical and tabular.

These crystals may have any ratio of [1,0,0] plane to [1,1,1] plane. Moreover, they may have complex forms, and they may be mixtures of various forms.

For the silver halide emulsion of this invention, two or more silver halide emulsions formed separately may be mixed and used.

The silver halide emulsion of this invention may be chemically sensitised by normal methods. Namely, a sulphur sensitising process using a chemical which contains sulphur which can react with silver ions, and active gelatin; a selenium sensitising process using a selenium compound; a reduction sensitising process using a reducing compound; a noble metal sensitising process using a compound of a noble metal other than gold; and the like can be used alone or in combination.

The silver halide emulsion of this invention may have its spectral sensitivity in selected wavelengths increased using dyes known in the field of photography as sensitising dyes. A single sensitising dye, or a combination of two or more sensitising dyes, may be used. As well as the sensitising dye, a sensitising agent enhancers which is a dye that does not in itself have a spectral sensitising effect, or a compound which essentially does not absorb in the visible region, may also be included in the emulsion to strengthen the sensitising effect of the the sensitising dye.

In the production stage of the photosensitive materials, a compound known in photography as a fogging inhibitor or stabiliser may be added to the silver halide emulsion of this invention during or after chemical ripening, up to coating of the silver halide emulsion, with the object of maintaining stability of fogging inhibition and/or photographic properties during storage or photographic processing.

As binder (or protective colloid) of the silver halide photographic materials of this invention, it is useful to use gelatin, but in addition to this, hydrophilic colloids of synthetic hydrophilic polymer materials such as gelatin derivative, graft polymer of gelatin to another polymer, protein, starch derivative, cellulose derivative, alone or in combination, may also be used.

The photographic emulsion layer, other hydrophilic colloid layer of the silver halide colour photographic sensitive materials of this invention are made into hard films by crosslinking the binder (or protective colloid) molecules, and using film hardening agent

to increase the film strength, alone or in combination. The film hardening agent is preferably added in an amount which can firm the sensitive material into a hard film in a step which does not require the addition of processing liquid, but it is also possible to add it in a processing liquid.

It is possible to add plasticiser with the object of increasing the softness of the photographic emulsion layer and/or other hydrophilic colloid layer of the silver halide colour photographic sensitive materials of this invention.

A dispersion (latex) of water-insoluble or sparingly soluble synthetic polymer may be included with the object of improving the dimensional stability of the photographic emulsion layer and/or other hydrophilic colloid layer of the silver halide colour photographic sensitive materials of this invention.

A dye-forming coupler is used in the emulsion layer of the silver halide colour photographic materials of this invention, which forms a dye in the colour-forming development processing, by the coupling reaction to the oxidised form of an aromatic primary amine developer (for example p-phenylene diamine derivative and aminophenol derivative and the like). The said dye forming coupler is usually selected so that in each emulsion layer, a dye is formed which absorbs the photosensitive spectral light of the emulsion, and uses a yellow dye-forming coupler in the blue photosensitive emulsion layer, a green dye-forming coupler in the magenta photosensitive emulsion layer, and a red dye-forming coupler in the cyan photosensitive emulsion layer. However, silver halide colour photographic sensitive material may be created using different combinations to the aforesaid, in accordance with the objective.

As the yellow dye forming coupler, an acylacetamide coupler (for example a benzoylacetanilide, pivaloylacetanilide or the like) may be used, as the magenta dye forming coupler, a coupler represented by the aforesaid formula (I) may be used particularly preferably, and other than the coupler of this invention is 5-pyrazolone coupler, pyrazolobenzimidazole coupler, pyrazotriazole, medium chain acylacetonitrile coupler and the like, and as cyan dye forming coupler there is naphthol coupler, phenol coupler and the like.

Moreover, a coloured coupler which has a dye correcting effect, and furthermore a developer inhibitor release coupler may be used in addition, as necessary.

When the coupler of this invention is added to the silver halide emulsion layer, usually, the range added is 0.005-2 moles, preferably 0.03-0.5 moles, per mole of silver halide.

For a hydrophobic compound such as non-essential colour formation coupler which is adsorbed onto the silver halide crystal surface, solid dispersion process, late dispersion process, oil-in-water emulsion dispersion process and the like may be used, and this is suitably selected in accordance with the chemical structure and the like of the hydrophobic compound coupler or the like. In the oil-in-water dispersion process, known methods of the prior art may suitably be used to disperse the hydrophobic coupler compounds and the like, and usually, it is dissolved in a high-boiling organic solvent with bp about 150 °C or more and if necessary also using low bp and/or water-soluble organic solvent, and it is dispersed in a hydrophilic binder such as gelatin aqueous solution using surfactant, using a dispersion means such as mixer, homogenizer, colloid mill, flow jet mill, ultrasonicator or the like; and after emulsion-dispersion, it may be added to the target hydrophilic colloid layer. A step of removing the dispersion liquid or simultaneously removing the dispersion and low-boiling point organic solvent may be introduced.

As the high-boiling organic solvent, an aromatic solvent with bp of 150 °C or more is used which does not react with the oxidised form of the developer, such as phenol derivative, phthalate ester, phosphate ester, citrate ester, benzoate ester, alkylamide, fatty acid ester, trimellitate ester and the like.

Anionic surfactant, nonionic surfactant, cationic surfactant may be used as dispersion aid when dissolving the hydrophobic compound in water by dissolving in low boiling point solvent alone or using high boiling point solvent in addition, and dispersing mechanically or using ultrasound.

Between the emulsion layers (between layers of the same colour sensitivity or different colour sensitivity) of the silver halide colour photographic sensitive materials of this invention, a colour fogging inhibitor is used to prevent the generation of discolouration, deterioration of brightness, and conspicuous graininess, due to transfer of the oxidised form of the developer or electron transfer agent.

The said colour fogging inhibitor may be used in the emulsion layer itself, or an intermediate layer between the adjacent emulsion layers may be provided, and this intermediate layer may be used.

An image stabiliser which inhibits deterioration of the colour image may be used in the silver halide colour photographic sensitive materials of this invention.

A UV absorber may be included in hydrophilic colloid layers such as the intermediate layers, protective layers of the photosensitive materials of this invention, to inhibit fogging due to electric discharge originating from friction of the photosensitive materials, and to inhibit deterioration of the image due to UV.

In the silver halide colour photographic sensitive materials of this invention, addition layers such as filter layer, halation prevention layer, and/or irradiation prevention layers and the like may be provided. In these layers and/or in the emulsion layers, dye may be included which leaches from the colour photosensitive material during development processing, or is bleached.

A matt agent which increases the adjustability, lowering the brightness of photosensitive materials in the silver halide emulsion layers and/or other hydrophilic colloid layers of the silver halide colour photographic sensitive materials of this invention, with the objective of preventing mutual interaction of sensitive materials.

A lubricant may be added to lower the friction of the silver halide colour photographic sensitive materials of this invention.

Static inhibitor may be added to the silver halide colour photographic sensitive materials of this invention, to inhibit electrification. The static inhibitor may be used in the static inhibition agent layer which is on the side of the support which does not have the layers of emulsion, and may be used in the emulsion layer or the protective colloid layer outside the emulsion layer of the side where the emulsion layers are laminated on the support.

Various surfactants are used in the photographic emulsion layers and/or other hydrophilic colloid layers of the silver halide colour photographic sensitive materials of this invention, with the object of improving coatability, inhibiting electrification, improving sliding, dispersing emulsion, inhibiting adhesion, improving photographic characteristics (such as colour development acceleration, hardening, increasing sensitivity and the like) and the like.

The photographic emulsion layer, other layers of silver halide colour photographic

sensitive materials of this invention may be covered with flexible reflective support of paper laminated with baryta layer or α -olefin polymer and the like, synthetic paper and the like, semisynthetic or synthetic polymer film made of cellulose acetate, polystyrene, polyvinyl chloride, polyethylene terephthalate, polycarbonate, polyamide and the like, and rigid body of glass, metal, ceramic and the like.

The silver halide colour photographic sensitive materials of this invention may be coated on the surface of the support, if necessary after corona discharge, UV irradiation, flame treatment and the like directly or via 1 or more undercoat layers (to improve the adhesion, electrostatic inhibition, dimensional stability, rubbing resistance, hardness, halation inhibition friction properties and/or other properties).

When coating the photographic sensitive materials which used the silver halide emulsion of this invention, a thickener may be used to improve the coatability. As the coating method, extrusion coating and curtain coating of two or more layers simultaneously may be used.

The photosensitive materials of this invention can be exposed using electromagnetic waves of the region of the spectrum to which the emulsion layer formed the photosensitive materials of this invention is sensitive. As light source, any known light sources may be used, such as natural light (daylight), tungsten electric light, fluorescent light, xenon arc light, carbon arc light, xenon flash light, cathode ray tube flying spot, various lasers, light-emitting diode, electron beam, X-ray, gamma-ray, α -ray, and such-like lights which are released from fluorescent bodies by excitation radiation and the like.

The exposure time of 1 millisecond to 1 second is used with a normal camera, and of course, exposure from as short a time as 1 microsecond can be used, for example using cathode ray tube and xenon lamp, exposure of 100 microseconds to 1 microsecond can be used. The said exposure light may be continuous or intermittent.

The silver halide photographic sensitive materials of this invention can form an image by performing well-known colour development.

The primary amine aromatic colour developer used in colour development in this invention includes ones well-known used in a wide field in various colour photographic processes. These developers include aminophenols and p-phenylene diamine derivatives. These compounds are generally used in the form of salts, for example hydrochlorides or

sulphates, because they are more stable than the free forms. Moreover, these compounds are used at concentration range of about 0.1g-about 30g per 1l of developer liquid, preferably about 1g-about 1.5g.

As aminophenol developers, for example o-aminophenol, p-aminophenol, 5-amino-2-hydroxytoluene, 2-amino-3-hydroxytoluene, 2-hydroxy-3-amino-1,4-dimethylbenzene and the like are included.

Particularly useful primary aromatic amine developers are N,N'-dialkyl-p-phenylenediamine compounds, in which the alkyl group and phenyl group are substituted with arbitrary substituents. Among these, as particularly useful compounds, N,N'-diethyl-p-phenylenediamine hydrochloride, N-methyl-p-phenylenediamine hydrochloride, N,N'-dimethyl-p-phenylenediamine hydrochloride, 2-amino-5-(N-ethyl-N-dodecylamino)-toluene, N-ethyl-N- β -methanesulphonamidoethyl-3-methyl-4-aminoaniline sulphate, N-ethyl-N- β -hydroxyethylaminoaniline, 4-amino-3-methyl-N,N'-diethylaniline, 4-amino-N-(2-methoxyethyl)-N-ethyl-3-methylaniline-p-toluene sulphonate and the like may be proposed.

In the colour development liquid used in processing of this invention, in addition to the aforesaid primary aromatic amine developers, furthermore, various components which are usually added to developer liquids, for example alkalis such as sodium hydroxide, sodium carbonate, potassium carbonate and the like, alkali sulphite, alkali bisulphite, alkali thiocyanate, alkali halide, benzyl alcohol, water softener, thinner and the like may be included. The pH of this colour developer liquid is usually 7 or more, most usually about 10 to about 13.

In this invention, after colour development processing, it is processed with a processing liquid having fixing ability (for example fixing liquid, bleaching liquid), but when the said liquid having fixing ability is fixing liquid, bleaching processing is performed before that. As the bleaching agent used in the bleaching process, a metal complex of an organic acid is used, and the said metal complex is one which has the effect of oxidizing the silver metal formed by development to return it to silver halide, and simultaneously making the non-colour-forming part of the colour-forming agent generate colour, and its structure is one in which a metal ion such as iron, cobalt, copper and the like is coordinated with an amino-polycarboxylic acid or organic acid such as oxalic acid, citric acid and the like. As the most preferred acid used for forming such a metal complex of organic acid, polycarboxylic acid or aminopolycarboxylic acid is proposed. These

polycarboxylic acid or aminopolycarboxylic acid may be alkali metal salts, ammonium salts or amine salts.

As specific representative examples the following may be proposed.

- [1] ethylene diamine tetraacetic acid
- [2] nitrilotriacetic acid
- [3] iminodiacetic acid
- [4] ethylene diamine tetraacetic acid disodium salt
- [5] ethylene diamine tetraacetic acid tetra(trimethylammonium) salt
- [6] ethylene diamine tetraacetic acid tetrasodium salt
- [7] nitrilotriacetic acid sodium salt

The bleaching solution, bleaching fixing solution used, as well as containing such aforesaid metal complex of organic acid as bleaching agent, may contain various additives. As additive, particularly rehalogenation agent of alkali halide or ammonium halide, for example potassium bromide, sodium bromide, sodium chloride, ammonium bromide and the like, and metal salt, chelating agent and the like are desirable. Moreover, well-known ones added to bleaching liquids, bleaching fixing liquids, such as pH buffering agents such as borate, oxalate, acetate, carbonate, phosphate and the like, alkylamines, polyethylenoxides and the like, can suitably be added.

Furthermore, fixing liquids and bleaching fixing liquids can include sulphite such as ammonium sulphite, potassium sulphite, ammonium bisulphite, potassium bisulphite, sodium bisulphite, ammonium metabisulphite, potassium metabisulphite, sodium metabisulphite and the like, pH buffering agent such as boric acid, borax, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, potassium carbonate, sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogen carbonate, acetic acid, sodium acetate, ammonium hydroxide and the like, singly or two or more.

When performing processing of this invention while supplementing bleaching fixing supplement to bleaching fixing liquid (bath), thiosulphate salt, thiocyanate salt, or sulphite salt may be included in the said bleaching fixing liquid (bath), and by including these salts in the said bleaching fixing supplementing liquid, they are supplemented in the processing bath.

In this invention, in order to increase the activity of the bleaching fixing liquid, air is blown in to the bleaching fixing bath and the storage tank of the bleaching fixing

supplement liquid as required, or oxygen may be blown in, or a suitable oxygenating agent, such as hydrogen peroxide, bromine oxychloride, persulphate salt and the like, may be added.

Examples

In the following, this invention is explained specifically by examples, but this invention is not limited to these.

Example 1

The couplers of this invention like those shown in Table 1, and comparison couplers are taken each in 0.1 mole with respect to 1 mole of silver, and 1 times the weight of coupler, or 0.6 times, of tricresyl phosphate (high boiling point organic solvent) and 3 times the weight of ethyl acetate were added, and it was dissolved completely by heating to 60 °C. This was mixed with 1200 ml of 5% gelatin aqueous solution containing 120 ml of 5% aqueous solution of alkanol B (alkyl naphthalene sulphonate, made by Dupont), and emulsified in an ultrasonic disperser. Thereafter, this dispersion was added to 4 kg of green-sensitive silver iodobromide emulsion (containing 6 mol% silver iodide), 120 ml of a 2% solution (water:methanol = 1:1) of 1,2-bis(vinylsulphonyl)ethane was added as film hardener, and coated and dried on a transparent drawn polyester base, to produce test samples 1-1 to 1-9. (Silver coating content 20 mg/100 cm²).

Development Processing Stage

Colour-development liquid	38 °C	3 minutes 15 seconds
Bleaching liquid	38 °C	4 minutes 20 seconds
Water washing	38 °C	3 minutes 15 seconds
Fixing liquid	38 °C	4 minutes 20 seconds
Water washing	38 °C	3 minutes 15 seconds
Stabilising liquid	38 °C	1 minute 30 seconds
Drying	47 °C +/- (sic) 55 °C	16 minutes 30 seconds

In each process, the composition of the processing liquid used was as follows.

Colour Development Liquid Composition

potassium carbonate	30 g
sodium hydrogen carbonate	2.5g
potassium sulphite	5g
sodium bromide	1.3g

potassium iodide	2 mg
hydroxylamine sulphate	2.5g
sodium chloride	0.6g
diethylene triamine pentaacetic acid sodium	2.5g
4-amino-3-methyl-N-ethyl-N-(β -hydroxyethyl) aniline sulphate	4.8g
potassium hydroxide	1.2 g

Water was added to make up to 1L , and pH was adjusted to 10.06 using potassium hydroxide or 20% sulphuric acid.

Bleaching Liquid Composition

ethylene diamine tetraacetic acid iron ammonium salt	100 g
ethylene diamine tetraacetic acid	10g
ammonium bromide	150g
glacial acetic acid	40 ml
sodium bromate	10g

Water was added to make up to 1L , and pH was adjusted to 3.5 using aqueous ammonia or glacial acetic acid.

Fixing Liquid Composition

ammonium thiosulphate	180 g
anhydrous sodium sulphite	12g
sodium metabisulphite	2.5g
disodium ethylene diamine tetraacetate	0.5 g
sodium carbonate	10g

Water was added to make up to 1L.

Stablizing Liquid Composition

formalin (37% aqueous solution)	2ml
Konidax (made by Konishiroku Photo Industry Co., Ltd.)	5ml

Water was added to make up to 1L.

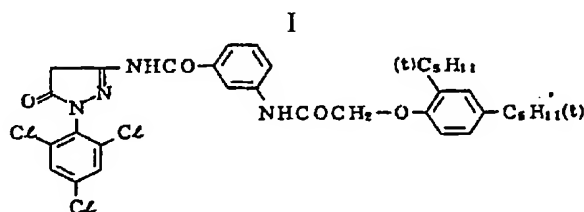
Table 1

Sample No	Coupler used	Maximum density ratio ⁽¹⁾ %	
		H/C ⁽²⁾ = 1.0	H/C ⁽²⁾ = 0.6
1-1	comparison coupler (1)	100	100
1-2	" (2)	100	100
1-3	this invention coupler illustrative example (1)	53	41
1-4	" (4)	122	134
1-5	" (5)	119	128
1-6	" (9)	122	120
1-7	" (13)	108	122
1-8)	117	119
1-9	" (16)	118	127
)	126	135
	" (20)		

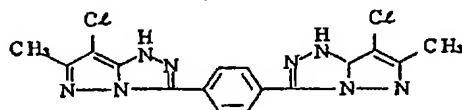
⁽¹⁾ Shows the maximum density ratio of the other couplers, taking the maximum density of comparison coupler (1) as 100.

⁽²⁾ H: quantity of high bp organic solvent, C: quantity of coupler (molar quantity) of H/C = 1.0 and H/C = 0.6, the latter has the smaller amount of high bp organic solvent.

Comparison coupler (1)



Comparison coupler (2)



(the compound shown in patent GB1,398,979)

From the results of Table 1, it can be seen that the solubility of couplers of this invention in high bp organic solvents which are colour-forming aids is good, and high maximum density can be obtained.

Example 2

The following development processes were performed using wedge exposure under the same conditions as for samples 1-1 to 1-9 in Example 1. The results are shown in Table 2. Here, the measurement of maximum density ratio was performed by the same method as in Example 1.

Development Processing Stage

Colour-development liquid	38 °C	3 minutes 30 seconds
Bleaching liquid	33 °C	1 minutes 30 seconds
Fixing process or water washing	25-30 °C	3 minutes
Drying	75 °C to 80 °C	2 minutes

In each process, the composition of the processing liquid used was as follows.

Colour Development Liquid

benzyl alcohol	15ml
ethylene glycol	15ml
potassium sulphite	2.0g
potassium bromide	0.7g
sodium chloride	0.2g
potassium carbonate	30.0g
hydroxylamine sulphate	3.0g
polyphosphoric acid (TPPS)	2.5g
3-methyl-4-amino-N-ethyl-N-(β-methanesulphonamido ethyl)aniline sulphate	5.5g
potassium hydroxide	2.0g

Water was added to make up to 1L , and pH was adjusted to 10.20.

Bleaching Fixing Liquid

ethylene diamine tetraacetic acid iron (III) ammonium salt dihydrate	60 g
ethylene diamine tetraacetic acid	3g
ammonium thiosulphate (70% solution)	100ml
ammonium sulphite (40% solution)	27.5 ml

pH was adjusted to 7.1 using potassium carbonate or glacial acetic acid, and water was

added to make up to 1L.

Stablizing Liquid

5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one	1.0g
ethylene glycol	10g

Table 2

Sample No	Coupler used	Maximum density ratio %	
		H/C = 1.0	H/C = 0.6
2-1	comparison coupler (1)	100	100
2-2	“ (2)	49	44
2-3	this invention coupler (1)	109	117
2-4	“ (4)	114	122
2-5	“ (5)	117	132
2-6	“ (9)	108	119
2-7	“ (13)	119	128
2-8	“ (16)	112	130
2-9	“ (20)	123	127

From the results of Table 2, it can be seen that the solubility of samples 2-3 to 2-9 containing couplers of this invention in high bp organic solvents is good, and compared with comparison couplers, higher maximum density can be obtained.

Example 3

A multilayer silver halide photosensitive material was produced by coating aqueous gelatin solutions containing the compounds shown in Table 3 on a triacetyl cellulose support, forming layers from the first layer (lowest layer) to the 11th layer (highest layer). Surfactant and gelatin layer hardening agent were added to each layer, in addition to the compound shown in Table 3. This was Sample 3-1.

Samples 3-2 to 3-9 were produced in the same way as Sample 3-1, except that the magenta coupler contained in the sixth layer of Sample 3-1 was replaced as shown in Table 4.

For each sample, the following development processes were performed in a wedge exposure apparatus by normal process. The results are shown in Table 4. Here, the measurement of maximum density ratio was performed by the same method as in

Example 1.

<u>Processing Stage (38 °C)</u>	<u>processing time</u>
First development	6 minutes
First washing	2 minutes
Reversal	2 minutes
Colour development	6 minutes
Adjustment	6 minutes
Bleaching	6 minutes
Fixing	4 minutes
Final washing	4 minutes
Stabilising	30 seconds

In each process, the composition of the processing liquid used was as follows.

First Development

pentasodium nitrilo-N,N,N-trimethylenephosphonate

aqueous solution (45%)	10 ml
potassium sulphite dihydrate	35.0g
sodium bromide	2.2g
sodium thiocyanate	1.0g
potassium iodide	4.5mg
potassium hydroxide	4.5g
diethylene glycol	12.0ml
1-phenyl-4-hydroxymethyl-3pyrazolidone	1.5g
anhydrous potassium carbonate	14.0g
sodium bicarbonate	12.0g
potassium hydroquinone sulphonate	22.0g

Water was added to make up to 1L , and pH was adjusted to 9.6.

Reversal Liquid

propionic acid	12.0ml
anhydrous stannous chloride	1.5g
para aminophenol	0.5 mg
sodium hydroxide	5.0mg
pentasodium nitrilo-N,N,N-trimethylenephosphonate	
aqueous solution (45%)	15.0ml

Water was added to make up to 1L , and pH was adjusted to 5.8.

Colour Development Liquid

pentasodium nitrilo-N,N,N-trimethylenephosphonate

aqueous solution (45%)	5.0 ml
phosphoric acid (85%)	7.0ml
sodium bromide	0.7g
potassium iodide	30.0mg
potassium hydroxide	20.0g
citrazinic acid	1.3g
4-amino-N-ethyl-(β -methanesulphonamidoethyl)- m-toluidine sesqui sulphate monohydrate	11.0g
1,8-hydroxy-3,6-dithiaoctane	1.0g

Water was added to make up to 1L , and pH was adjusted to 1.7.

Adjustment Liquid

potassium sulphite	15.0g
ethylenediamine tetraacetic acid	8.0g
α -monothioglycerol	0.5 ml

Water was added to make up to 1L , and pH was adjusted to 6.2.

Bleaching Liquid

potassium nitrate	25.0g
potassium bromide	80.0g
iron (II) ammonium ethylene diamine tetraacetate	110.0g
hydrobromic acid	30.0ml
ethylene diamine tetraacetic acid	4.0 g

Water was added to make up to 1L , and pH was adjusted to 5.7.

Fixing Liquid

ammonium thiosulphate	55.0g
disodium ethylene diamine tetraacetate	0.8 g

sodium metabisulphite

7.5g

sodium hydroxide

1.5g

Water was added to make up to 1L, and the pH was adjusted to 6.6.

Stablizing Liquid Composition

formalin (35% aqueous solution)

6.0ml

Konidax (made by Konishiroku Photo Industry Co., Ltd.)

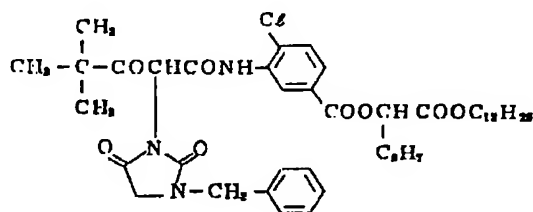
7.5ml

Water was added to make up to 1L.

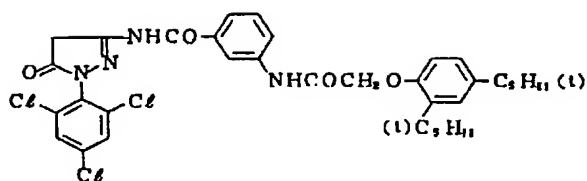
Table 3

Layer 11: protective layer	poly methyl methacrylate particles
Layer 10: first blue emulsion layer	silver iodobromide (silver iodide 5.9 mol%) Y coupler 0.06 mol/mol silver
Layer 9: second blue emulsion layer	silver iodobromide (silver iodide 5.9 mol%) Y coupler 0.20 mol/mol silver
Layer 8: yellow filter layer	yellow colloidal silver + 2,5-di-t-octyl hydroquinone emulsion
Layer 7: first green emulsion layer	silver iodobromide (silver iodide 6 mol%) M coupler 0.002 mol/mol silver
Layer 6: second green emulsion layer	silver iodobromide (silver iodide 6 mol%) M coupler 0.006 mol/mol silver
Layer 5: intermediate layer	
Layer 4: first red emulsion layer	silver iodobromide (silver iodide 5.6 mol%) C coupler 0.01 mol/mol silver
Layer 3: second red emulsion layer	silver iodobromide (silver iodide 5.6 mol%) C coupler 0.03 mol/mol silver
Layer 2: intermediate layer	
Layer 1: reflection prevention layer	black colloidal silver
Triacetyl cellulose (support)	

Y coupler



M coupler (comparison coupler 1)



C coupler

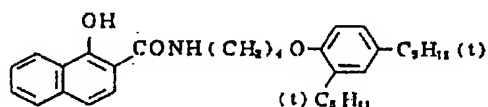


Table 4

Sample No	Coupler used	Maximum density ratio %	
		H/C = 1.0	H/C = 0.6
3-1	comparison coupler (1)	100	100
3-2	“ (2)	38	32
3-3	this invention coupler (1)	105	109
3-4	“ (2)	107	106
3-5	“ (5)	109	106
3-6	“ (14)	112	107
3-7) “ (15)	106	108
3-8) “ (19)	110	106
3-9) “ (20)	104	105
) “		

From the results of Table 4, it can be seen that the solubility of the couplers of this invention in high bp organic solvents is high, and compared with comparison samples, higher maximum density can be obtained.

Example 4

Samples were created by the same process as in Example 1, except that the high-boiling solvent in Example 1 was replaced by dioctyl phthalate, and exposure and development processes were performed in the same way as in Example 1. The results are shown in Table 5.

Table 2

Sample No	Coupler used	Maximum density ratio %	
		H/C = 1.0	H/C = 0.6
4-1	comparison coupler (1)	100	100
4-2	“ (2)	39	43
4-3	this invention coupler illustrative example (1)	109	115
4-4	“ (2)	113	117
4-5	“ (7)	114	113
4-6	“ (14))	115	118

From the results of Table 5, it can be seen that even when the high bp organic solvent is changed, the solubility of the couplers of this invention is high, and high maximum density can be obtained.

Rising Sun Communications Ltd. Terms and Conditions (Abbreviated)

Rising Sun Communications Ltd. shall not in any circumstances be liable or responsible for the accuracy or completeness of any translation unless such an undertaking has been given and authorised by Rising Sun Communications Ltd. in writing beforehand. More particularly, Rising Sun Communications Ltd. shall not in any circumstances be liable for any direct, indirect, consequential or financial loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation or consultation services by the customer.

Rising Sun Communications Ltd. retains the copyright to all of its' translation products unless expressly agreed in writing to the contrary. The original buyer is permitted to reproduce copies of a translation for their own corporate use at the site of purchase, however publication in written or electronic format for resale or other dissemination to a wider audience is strictly forbidden unless by prior written agreement.

The Full Terms and Conditions of Business of Rising Sun Communications may be found at the web site address <http://www.risingsun.co.uk/Terms_of_business.html>